



**SKRIPSI-TK 141581**

**KESETIMBANGAN CAIR-CAIR  
SISTEM QUARTENER EUGENOL  
+  $\beta$ -CARYOPHYLLENE + 1-PROPANOL  
+ AIR PADA TEMPERATUR 303.15, 313.15,  
DAN 323.15K**

**Oleh :  
IRWAN HIDAYATULLOH  
NRP. 2311 100 012**

**NURCAHYO NUGROHO  
NRP. 2311 100 135**

**Dosen Pembimbing :  
Dr. Ir. Kuswandi, DEA  
NIP. 1958 06 12 1984 03 1003  
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng  
NIP. 1963 01 22 1987 01 1001**

**JURUSAN TEKNIK KIMA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015**



**FINAL PROJECT-TK 141581**

**LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA FOR  
QUATERNARY SYSTEM EUGENOL  
+  $\beta$ -CARYOPHYLLENE + 1-PROPANOL +  
WATER AT TEMPERATURES OF 303.15,  
313.15, AND 323.15K**

**Written By :  
IRWAN HIDAYATULLOH  
NRP. 2311 100 012**

**NURCAHYO NUGROHO  
NRP. 2311 100 135**

**Advisor:  
Dr. Ir. Kuswandi, DEA  
NIP. 1958 06 12 1984 03 1003  
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng  
NIP. 1963 01 22 1987 01 1001**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING  
FAKULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015**

## LEMBAR PENGESAHAN

**KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM QUATENER  
EUGENOL (1) +  $\beta$ -CARYOPHYLLENE (2)  
+ 1-PROPANOL (3) + AIR (4) PADA TEMPERATUR  
303.15, 313.15 DAN 323.15 K**

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar  
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Jurusan Teknik Kimia  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

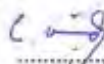
Oleh:

**Irwan Hidayatulloh  
Nurcahyo Nugroho**


**2311100012  
2311100135**

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

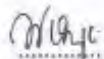
1. Dr. Ir. Kuswandi, DEA

.....(Pembimbing I)


2. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng

.....(Pembimbing II)

3. Dr. Widiyastuti, ST, MT

.....(Penguji I)

4. Prida Novarita T., S.T, M.T

.....(Penguji II)



**Surabaya  
Juli, 2015**

**KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM  
QUATERNER EUGENOL (1)  
+  $\beta$ -CARYOPHYLLENE (2) + 1-PROPANOL  
(3) + AIR (4) PADA TEMPERATUR 303.15,  
313.15, DAN 323.15 K**

**Name** : Irwan Hidayatulloh (2311100012)  
Nurcahyo Nugroho (2311100135)  
**Department** : Teknik Kimia ITS  
**Advisor** : Dr. Ir. Kuswandi, DEA  
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng

**ABSTRAK**

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan data kesetimbangan cair-cair sistem quaterner eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + 1-propanol + air pada temperatur 303,15; 313,15; dan 323,15 K. Data kesetimbangan diperoleh dengan mengaduk campuran komponen murni tersebut selama 4 jam sehingga menjadi homogen. Campuran kemudian didiamkan selama 20 jam agar kondisi kesetimbangan tercapai. Setelah itu, sampel dari kedua fase cair yang terbentuk dianalisis komposisinya menggunakan Gas Chromatography (GC) untuk mendapatkan komposisi masing-masing komponen pada tiap-tiap fase. Data eksperimen yang diperoleh kemudian dikorelasikan menggunakan model UNIQUAC dan NRTL dan kemudian membandingkan hasil korelasi dengan eksperimen. Kesesuaian hasil korelasi dengan hasil eksperimen didasarkan nilai *root mean square deviation* (RMSD). Berdasarkan hasil penelitian, persamaan model UNIQUAC memberikan nilai RMSD yang lebih kecil dari persamaan NRTL. RMSD dari model UNIQUAC sebesar 0.417% sedangkan dari NRTL sebesar 0.502%.

**Kata kunci** : 1-propanol, Eugenol,  $\beta$ -caryophyllene, Kesetimbangan cair-cair, NRTL, UNIQUAC.

*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

**LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA FOR  
QUATERNARY SYSTEM EUGENOL(1)  
+  $\beta$ -CARYOPHYLLENE(2) + 1-PROPANOL(3)  
+ WATER(4) AT TEMPERATURES 303.15,  
313.15, AND 323.15 K**

**Name** : Irwan Hidayatulloh (2311 100 012)  
Nurchahyo Nugroho (2311 100 135)  
**Department** : Teknik Kimia ITS  
**Advisor** : Dr. Ir. Kuswandi, DEA  
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng

**ABSTRACT**

Liquid-liquid equilibrium (LLE) data of quaternary system eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + 1-propanol + water were measured at temperatures 303.15, 313.15, and 323.15 K at atmospheric pressure. Equilibrium mixtures of eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + 1-propanol + water were stirred intensely in a water jacket thermostat equilibrium cell at constant temperatures. The system was stirred for 4 hours and settled at least 20 hours to ensure that the equilibrium was reached. The sample mixtures were analyzed by a gas chromatograph to obtain the compositions of each component. All the measured data were correlated using NRTL and UNIQUAC model. The experimental results were compared with values correlated by NRTL and UNIQUAC model based on root mean square deviation (RMSD). Based on RMSD, UNIQUAC model gave smaller RMSD compared to NRTL. The RMSD of UNIQUAC and NRTL model was 0.417% and 0.502%.

**Keywords:** 1-Propanol, Eugenol,  $\beta$ -caryophyllene, liquid-liquid equilibrium, NRTL, UNIQUAC

*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kami ucapkan kehadirat Allah SWT karena hanya dengan berkat dan rahmat-Nya maka kami dapat menyelesaikan penyusunan proposal skripsi dengan judul :

**“KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM QUATERNER  
EUGENOL (1) +  $\beta$ -CARYOPHYLLENE (2)  
+ 1-PROPANOL (3) + AIR (4) PADA TEMPERATUR  
303,15, 313,15, DAN 323,15 K ”**

Keberhasilan penulisan skripsi ini tidak lepas dari dorongan dan bimbingan dari berbagai pihak. Untuk itu dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Bapak Dr. Ir. Kuswandi, DEA selaku Dosen Pembimbing skripsi atas bimbingan dan saran yang diberikan.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, selaku Dosen Pembimbing skripsi dan Kepala Laboratorium Termodinamika.
3. Bapak dan Ibu penguji atas saran dan masukan yang telah diberikan.
4. Bapak Setiyo Gunawan ST, PhD. selaku Sekretaris Jurusan Teknik Kimia.
5. Bapak dan Ibu Dosen pengajar serta seluruh karyawan Jurusan Teknik Kimia.
6. Orang Tua dan keluarga kami yang telah banyak memberikan dukungan baik moral maupun spiritual.
7. Teman-teman Laboratorium Termodinamika yang telah membantu dalam proses pembuatan tugas akhir ini.
8. Semua pihak yang telah membantu penyelesaian skripsi ini yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Semoga segala kebaikan dan keikhlasan yang telah diberikan mendapat balasan dari Tuhan YME. Penulis



mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun demi kesempurnaan dan untuk penelitian di masa yang akan datang.

Akhirnya, semoga tugas akhir ini dapat memberikan kontribusi yang bermanfaat bagi Penulis dan Pembaca khususnya.

Surabaya, Juli 2015

Penyusun

# DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	i
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b> .....	v
<b>ABSTRAK</b> .....	vii
<b>ABSTRACT</b> .....	ix
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	xi
<b>DAFTAR ISI</b> .....	xiii
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	xv
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xvii
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
I.1 Latar Belakang .....	1
I.2 Rumusan Masalah.....	5
I.3 Batasan Masalah .....	5
I.4 Tujuan Penelitian.....	5
I.5 Manfaat Penelitian.....	5
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
II.1 Tinjauan Penelitian.....	7
II.2 Eugenol .....	8
II.3 $\beta$ -Caryophyllene.....	9
II.4 1-Propanol.....	10
II.5 Kesetimbangan Cair-Cair (LLE) .....	11
II.6 Korelasi Koefisien Aktivitas Cair-Cair.....	13
II.6.1 Persamaan NRTL (Non Random Two Liquid.....	13
II.6.2 Persamaan UNIQUAC .. (Universal Quasi Chemical) .....	15
II.7 Perhitungan Deviasi Hasil Eksperimen Dan Prediksi.....	17
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN</b>	
III.1 Peralatan Penelitian.....	19
III.2 Bahan Yang Digunakan.....	20
III.3 Ruang Lingkup Penelitian.....	20
III.4 Prosedur Penelitian.....	21

III.4.1 Penentuan Variable Komposisi.....	21
III.4.2 Penelitian.....	21
III.4.3 Analisa Komposisi.....	22
III.4.4 Korelasi Data.....	22
III.5 Diagram Alir Metode Penelitian.....	22
III.5.1 Diagram Alir Metode Penelitian.....	22
III.5.2 Diagram Blok Perhitungan Koefisien Aktivitas dan Fitting Paramete.....	22
<b>BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN</b>	
IV. 1 Hasil Eksperimen.....	29
IV.2 Fitting Parameter Biner.....	33
IV.3 Korelasi Komposisi Keseimbangan.....	35
IV.4 Pengaruh Temperatur pada Keseimbangan Fase.....	42
<b>BAB V KESIMPULAN</b> .....	47
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	49
<b>DAFTAR NOTASI</b> .....	53
<b>APPENDIKS</b> .....	55
<b>LAMPIRAN</b> .....	67

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Properti Eugenol.....	9
Tabel 2.2	Properti Caryophyllene.....	10
Tabel 2.3	1-Propanol.....	10
Tabel 2.3	Variable Komposisi Awal Larutan.....	21
Tabel 4.1	Grup Kontribusi untuk Parameter Perhitungan Struktural ri dan qi komposisi murni.....	28
Tabel 4.2	Parameter Struktural ri dan qi yang digunakan pada Korelasi UNIQUAC.....	28
Tabel 4.3	Data Kesrimbangan Cair-Cair Hasil Eksperimen Sistem Quaterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) pada Temperatur 303.15 K .....	30
Tabel 4.4	Data Kesrimbangan Cair-Cair Hasil Eksperimen Sistem Quaterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) pada Temperatur 313.15 K .....	30
Tabel 4.5	Data Kesrimbangan Cair-Cair Hasil Eksperimen Sistem Quaterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) pada Temperatur 323.15 K .....	31
Tabel 4.6	Hasil Perhitungan Parameter Interaksi Biner UNIQUAC dan NRTL Sistem Quaterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) pada Temperatur 303.15, 313.15, dan 323.15 K.....	34
Tabel 4.7	Data Kesrimbangan Cair-Cair Hasil Eksperimen Sistem Quaterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol(3)+ Air (4) Menggunakan persamaan NRTL pada Temperatur 303.15 K .....	35
Tabel 4.8	Data Kesrimbangan Cair-Cair Hasil Eksperimen Sistem Quaterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol(3)+ Air (4) Menggunakan persamaan NRTL pada Temperatur 313.15 K .....	36
Tabel 4.9	Data Kesrimbangan Cair-Cair Hasil Eksperimen Sistem Quaterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllene (2) +	

1-Propanol(3)+ Air (4) Menggunakan persamaan NRTL pada Temperatur 323.15 K.....	36
Tabel 4.10 Data Kesrtimbangan Cair-Cair Hasil Eksperimen Sistem Quaterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol (3 )+ Air (4) Menggunakan persamaan UNIQUAQ pada Temperatur 303.15 K .....	37
Tabel 4.11 Data Kesrtimbangan Cair-Cair Hasil Eksperimen Sistem Quaterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol (3 )+ Air (4) Menggunakan persamaan UNIQUAQ pada Temperatur 313.15 K .....	38
Tabel 4.12 Data Kesrtimbangan Cair-Cair Hasil Eksperimen Sistem Quaterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol (3 )+ Air (4) Menggunakan persamaan UNIQUAQ pada Temperatur 323.15 K .....	45
Tabel A.1 Contoh Perhitungan Massa Untuk Kalibrasi biner .....	56
Tabel A.2 Fraksi Area Hasil Analisa GC .....	57
Tabel A.3 Contoh Perhitungan Komposisi dari Sample Pada Suhu 323.15 K .....	59
Tabel B.1 fitting Parameter dan Komposisi Contoh Perhitungan Komposisi Menggunakan NRTL pada suhu 303.15 K ....	67
Tabel B.2 fitting Parameter dan Komposisi Contoh Perhitungan Komposisi Menggunakan NRTL pada suhu 313.15 K ....	69
Tabel B.3 fitting Parameter dan Komposisi Contoh Perhitungan Komposisi Menggunakan NRTL pada suhu 323.15 K ....	71
Tabel B.4 fitting Parameter dan Komposisi Contoh Perhitungan Komposisi Menggunakan UNIQUAC pada suhu 303.15K .....	73
Tabel B.5 fitting Parameter dan Komposisi Contoh Perhitungan Komposisi Menggunakan UNIQUAC pada suhu 313.15K .....	75
Tabel B.6 fitting Parameter dan Komposisi Contoh Perhitungan Komposisi Menggunakan UNIQUAC pada suhu 323.15K .....	77

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Kesetimbangan Fase .....	12
Gambar 3.1	Peralatan Percobaan.....	20
Gambar 3.2	Diagram Alir Penelitian.....	23
Gambar 3.3	Fitting Parameter Interaksi dengan Persamaan NRTL .....	24
Gambar 3.4	Fitting Parameter Interaksi dengan Persamaan UNIQUAC .....	25
Gambar 3.5	Diagram Alir Perhitungan komposisi kesetimbangan.....	26
Gambar 4.1	Diagram LLE untuk Sistem Pseudoterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllane (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen pada Temperatur 303.15K.....	31
Gambar 4.2	Diagram LLE untuk Sistem Pseudoterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllane (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen pada Temperatur 313.15K.....	32
Gambar 4.3	Diagram LLE untuk Sistem Pseudoterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllane (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen pada Temperatur 323.15 K.....	32
Gambar 4.4	Diagram LLE untuk Sistem Pseudoterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllane (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen pada Temperatur 323.15 K.....	38
Gambar 4.5	Diagram LLE untuk Sistem Pseudoterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllane (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen dan Hasil Persamaan NRTL pada Temperatur 313.15 K.....	39
Gambar 4.6	Diagram LLE untuk Sistem Pseudoterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllane (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen dan Hasil Persamaan NRTL pada Temperatur 323.15 K.....	39

Gambar 4.7	Diagram LLE untuk Sistem Pseudoterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllane (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen dan Hasil Persamaan UNIQUAC pada Temperatur 303.15 K .....	40
Gambar 4.8	Diagram LLE untuk Sistem Pseudoterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllane (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen dan Hasil Persamaan UNIQUAC pada Temperatur 313.15 K .....	40
Gambar 4.9	Diagram LLE untuk Sistem Pseudoterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllane (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen dan Hasil Persamaan UNIQUAC pada Temperatur 323.15 K .....	41
Gambar 4.10	Diagram LLE untuk Sistem Pseudoterner Eugenol (1) + $\beta$ -caryophyllane (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen pada Temperatur 303,15, 313.15 dan 323,15 K.....	42
Gambar 4.11	Kurva Distribusi Eugenol Hasil Eksperimen Pada Temperatur 303,15, 313.15 dan 323,15 K .....	43
Gambar 4.12	Kurva Distribusi $\beta$ -Caryophyllane Hasil Eksperimen Pada Temperatur 303,15, 313.15 dan 323,15 K.....	44
Gambar 4.13	Kurva Distribusi 1-Propanol Hasil Eksperimen Pada Temperatur 303,15, 313.15 dan 323,15 K .....	45
Gambar A.1	Kurva Kalibrasi Biner 1-Propanol Terhadap Eugenol. ....	58
Gambar B.7	Gambar Hasil Analisa GC (Gas Chromatography) Fase Organik Pada Teemperatur 323.15 K.....	79

## DAFTAR NOTASI

$a_{ij}$	= Parameter aktivitas campuran biner (j/mol)
$b_{12}, b_{21}$	= Parameter NRTL (j/mol)
$f_i$	= Fugasitas komponen murni i
$G, g$	= Energi Gibbs molar
$G^E$	= Energi Gibbs excess
$j$	= Parameter Persamaan UNIQUAC
$K$	= Konstanta kesetimbangan
$l$	= Parameter Persamaan UNIQUAC
$n$	= Jumlah mol
$P$	= Tekanan absolut (kPa)
$P_i^{\text{sat}}$	= Tekanan uap jenuh komponen I (kPa)
$q$	= Luas permukaan molekular pada persamaan UNIQUAC
$R$	= Konstanta gas ideal ( $8.314 \text{ j} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$r$	= Volume molekular pada persamaan UNIQUAC
$T$	= Temperatur (K)
$u_{12}, u_{21}$	= Parameter UNIQUAC
$V_i$	= Volum molar komponen I ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
$x_i$	= Fraksi mol komponenfaseliquida pada kesetimbangan
$y_i$	= Fraksi mol komponen fase uap pada kesetimbangan
$z$	= Fraksi mol <i>overall</i> komponen

### Huruf Greek

$\alpha$	= Parameter untuk persamaan NRTL
$\beta$	= split fraction
$\gamma$	= Koefisien aktivitas
$\theta$	= <i>Area fraction</i>
$\phi$	= Koefisien fugasitas
$\Sigma$	= notasi penjumlahan



$\tau$  = Konstanta empiris untuk persamaan NRTL dan UNIQUAC

### **Superscript**

C = *Combinatorial*  
E = Ekses  
L = Liquida  
S = *Saturated*  
V = Fase uap  
R = Residual  
0 = Keadaan standar  
- = Properti parsial  
^ = Properti dalam larutan

### **Subscript**

i, j, k, l = Komponen dalam campuran  
e = Kondisi kesetimbangan  
m = Pencampuran (mixing)

## BIODATA PENULIS



Irwan Hidayatulloh. Dilahirkan di Gresik , 09 Mei 1993 memulai pendidikan formal di TK Muslimat NU Ihyaul Islam Gresik (1997-1999), pendidikan dasar di MI Ihyaul Islam Gresik (1999 – 2005), pendidikan tingkan menengah di MTs Ihyaul Islam Gresik (2005 – 2008) dan melanjutkan pendidikan tingkat menengah atas di SMAN 1 Sidayu Gresik (2008-2011). Selanjutnya penulis menempuh jenjang sarjana di Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penulis fokus dalam bidang Termodinamika, selama kuliah penulis aktif dalam berbagai kegiatan organisasi dan kegiatan social. Selain itu juga aktif menjadi asisten praktikum di Laboratorium. Penulis juga pernah melakukan kerja praktik di PT Badak Natural Gas Liquefaction, Bontang. Selain itu, penulis memilih “Dimetil eter (DME) dari Gas Alam” sebagai tugas akhir Pra Desain Pabrik. Tugas akhir skripsi penulis yaitu “Keseimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) pada Temperatur 303.15, 313.15, dan 323.15K”. Penulis menerima saran dan masukan untuk berdiskusi : [irhidayatulloh@gmail.com](mailto:irhidayatulloh@gmail.com)

*“Belajar dari hari kemaren, hidup untuk hari ini, berusaha untuk hari esok”*

“감사합니다”

## BIODATA PENULIS



Nurcahyo Nugroho. Lahir di Jember, 03 Agustus 1992. Memulai pendidikan formal di TK Al-Furqon Jember tahun 1996-1998, kemudian melanjutkan ke SD Negeri Cikini Kiani Mangkajang tahun 1998-2004, pendidikan tingkat menengah di SMPN 01 Jember tahun 2004-2007 dan melanjutkan pendidikan di SMAN 01 Jember tahun 2007-2010. Penulis melanjutkan pendidikan ke tingkat sarjana di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya Fakultas Teknologi Industri jurusan Teknik Kimia. Di jurusan teknik kimia penulis mengambil bidang Termodinamika. Selama menempuh pendidikan di Teknik Kimia ITS, penulis juga pernah mengikuti kerja praktek di PT Badak Natural Gas Liquefaction, Bontang tahun 2014. Selain itu, penulis memilih “Pabrik DME dari Gas Alam” sebagai tugas akhir Pra Desain Pabrik. Tugas akhir skripsi penulis yaitu “Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) pada Temperatur 303.15, 313.15, dan 323.15K”. Penulis menerima saran dan masukan untuk berdiskusi : [nurcahyo3892@gmail.com](mailto:nurcahyo3892@gmail.com)

*“When life gives you lemons, make lemonades”*

*“また会いましょう”*

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Indonesia merupakan negara tropis yang memiliki sumber daya alam hayati yang begitu banyak dan beragam. Dari sekian banyak tumbuhan di Indonesia, sebagian jenis tumbuhan tersebut dapat menghasilkan minyak atsiri sehingga Indonesia memiliki potensi besar sebagai negara penghasil minyak atsiri. Dari 70 jenis minyak atsiri yang selama ini diperdagangkan di pasar internasional, 40 jenis di antaranya dapat diproduksi di Indonesia (Lutony dan Rahmayati, 2000). Minyak atsiri merupakan minyak yang mudah menguap dan banyak digunakan dalam industri sebagai pemberi aroma dan rasa. Nilai jual dari minyak atsiri sangat ditentukan oleh kualitas minyak dan kadar komponen utamanya. Minyak atsiri merupakan salah satu komoditas ekspor agroindustri potensial yang bagi Indonesia untuk mendapatkan devisa. Berdasarkan data statistik ekspor-impor dunia menunjukkan bahwa konsumsi minyak atsiri dan turunannya naik sekitar 10% dari tahun ke tahun. Kenaikan tersebut terutama didorong oleh perkembangan kebutuhan untuk industri *food flavouring*, industri komestik dan wewangian.

Salah satu tumbuhan penghasil minyak atsiri yang dibudidayakan secara luas di Indonesia adalah cengkeh. Negara Indonesia merupakan penghasil cengkeh terbesar di dunia di mana produksi minyak cengkeh Indonesia pada tahun 2007 sekitar 2.500 ton dengan perkiraan pemakaian dunia sekitar 3.500 ton / tahun (Mulyadi, 2008). Baik bunga, daun, dan batang pohon cengkeh dapat menghasilkan minyak atsiri. Kadar minyak di dalam bunga cengkeh berkisar 17-18% sedangkan pada daun sekitar 2-3% (Gunther, 1987). Dari semua bagian cengkeh tersebut yang paling ekonomis adalah ekstrak bagian daunnya. Oleh karena itu jenis minyak cengkeh yang umum diperjualbelikan adalah minyak daun cengkeh ( *clove leaf oil* ).

Minyak cengkeh tersusun dari 23 komponen yang berbeda yang hingga saat ini telah diidentifikasi. Komponen tersebut meliputi senyawa yang mempunyai volatilitas tinggi seperti terpen, sesquiterpen, eugenol, dan senyawa non-volatil misalnya pigmen. Senyawa eugenol merupakan komponen utama dalam minyak cengkeh (*Syzygium aromaticum*) dengan kandungan dapat mencapai 70-96%. Komponen terbanyak kedua setelah eugenol ialah  $\beta$ -caryophyllene (<10%). Selain eugenol, minyak cengkeh juga mengandung aseton-eugenol, beberapa senyawa dari kelompok sesquiterpen, serta bahan-bahan yang tidak mudah menguap seperti tanin, lilin, dan bahan serupa damar (Ketaren,1998).

Eugenol adalah komponen utama minyak cengkeh berupa cairan tidak berwarna, beraroma khas, dan mempunyai rasa pedas yang banyak dimanfaatkan dalam industri fragrance dan flavor karena memiliki aroma yang khas dan industri farmasi karena bersifat antiseptik. Sedangkan pada  $\beta$ -Caryophyllene adalah impuritis yang harus dihilangkan karena menurunkan kadar kemurnian minyak cengkeh (Ketaren,1998). Peningkatan kadar kemurnian eugenol akan menyebabkan harga jual minyak cengkeh menjadi semakin tinggi. Minyak cengkeh dengan kadar eugenol kurang dari 70% diperdagangkan dengan harga Rp 40.000,00/liter di dalam negeri sedangkan yang berkadar 98% diperdagangkan dengan harga Rp 350.000,00/liter. Oleh karena itu, harus ditemukan cara untuk mendapatkan eugenol dengan kemurnian tinggi dari minyak cengkeh (Ardyani dan Pramudita, 2012).

Untuk mendapatkan eugenol dengan kemurnian tinggi dari minyak cengkeh, terdapat 2 cara yang dapat digunakan yaitu distilasi dan ekstraksi. Pemurnian eugenol secara konvensional umumnya menggunakan distilasi. Namun, mulai banyak penelitian mengenai pemurnian eugenol dengan ekstraksi sebab suhu operasi distilasi yang tinggi dapat mengakibatkan

terdegradasinya minyak. Selain itu, tidak semua impurities dalam minyak dapat dihilangkan dengan distilasi.

Ekstraksi *liquid-liquid* telah berkembang menjadi cukup penting pada beberapa tahun terakhir ini akibat banyaknya kebutuhan produk *temperature-sensitive*, produk dengan kemurnian yang lebih tinggi, peralatan yang lebih efisien, dan ketersediaan pelarut dengan selektifitas yang tinggi. Diperlukan data kimia-fisik yang baik untuk pengembangan proses-proses ekstraksi cair-cair dan desain peralatan untuk proses-proses tersebut. Sebagai teknik pemisahan *liquid* sering kali ekstraksi cair-cair lebih dapat diterima dibandingkan dengan distilasi karena tidak melibatkan proses pemanasan. Pemisahan yang efisien dari komponen yang mengandung cincin (ether siklis dan alkohol siklis) dari larutan-larutan aqueous sangat penting di dalam industri kimia, dimana banyak pelarut telah dites untuk memperbaiki *recovery*. (Kim dkk, 2008)

Pada proses ekstraksi, pemilihan pelarut harus mempertimbangkan sifat dan karakteristiknya seperti polar, non polar, volatilitas, dan toksinitas. Untuk aplikasi pada bidang pangan, kosmetik, dan farmasi di masa mendatang diperlukan untuk menggunakan pelarut seperti alkohol dan air (Chafer dkk, 2005). Penggunaan alkohol sebagai pelarut untuk ekstraksi memiliki beberapa keunggulan, diantaranya (1) alkohol memiliki kelarutan yang tinggi dalam air; (2) tidak beracun; (3) meningkatkan aroma pada campuran; (4) reaksi oksidasi direduksi dengan adanya alkohol; (5) pelarut alkohol encer bersifat selektif yaitu dapat melarutkan eugenol, tetapi tidak dapat melarutkan terpena (Chafer dkk, 2005). Sebagai salah satu jenis alkohol, metanol dapat digunakan sebagai pelarut, namun ternyata metanol bersifat beracun dan juga korosif yang dapat merusak kolom ekstraksi. Setelah itu dikembangkan beberapa penelitian tentang etanol sebagai pelarut, tetapi tidak jarang bahan ini lebih digunakan sebagai minuman. Penyebabnya, harga jual etanol sebagai minuman lebih tinggi dibandingkan harga jual etanol sebagai pelarut. Oleh karena itu, penelitian dilanjutkan untuk menemukan jenis alkohol lain yang lebih menguntungkan untuk

digunakan sebagai pelarut. Salah satunya adalah 1-propanol di mana 1-propanol terlarut dalam beragam range senyawa non polar. Selain itu juga menguap secara cepat dan relatif tidak beracun sehingga baik digunakan sebagai pelarut khususnya untuk melarutkan minyak.

Hingga saat ini ketersediaan data kesetimbangan masih terbatas, baik untuk jenis sistem fluida maupun rentang operasinya. Untuk mengatasi keterbatasan ini, dilakukan upaya mendapatkan data secara eksperimen dengan mengkorelasikan persamaan UNIQUAC dan NRTL sehingga diperoleh data - data kesetimbangan. Dengan adanya data kesetimbangan ini maka diharapkan dapat menjadi dasar perancangan alat ekstraksi sehingga di kemudian hari Indonesia dapat menciptakan teknologi berdaya saing tinggi untuk mengolah minyak cengkeh menjadi senyawa turunannya untuk memenuhi kebutuhan industri dalam negeri dan serta menjadi *decision maker* perdagangan minyak cengkeh internasional bersama sumber daya alamnya yang melimpah

Kemudian berdasarkan hasil studi literatur, telah banyak penelitian yang menyajikan data-data kesetimbangan dari minyak atsiri, antara lain sistem terner limonene + etanol + air (Chafer dkk, 2004), linalool + etanol + air (Chafer dkk, 2005),  $\beta$ -caryophyllene + etanol + air (Kuswandi dkk, 2010), dan eugenol + etanol + air (Kuswandi dan Naryono E, 2011), eugenol + isopropanol + air (Ardyani dan Pramudita, 2012), Eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + etanol + air (Rachma, 2013) Eugenol + 1-propanol + air (Sholeh dan Veronika, 2014). Namun, belum ada penelitian mengenai kesetimbangan sistem quaterner eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + 1-propanol + air. Data kesetimbangan sistem ini diperlukan untuk mengetahui distribusi komposisi eugenol,  $\beta$ -caryophyllene, dan 1-propanol yang dapat digunakan sebagai data pendukung studi proses ekstraksi untuk memperoleh *terpeneless clove oil*. Peran air pada penelitian ini adalah sebagai campuran pelarut (1-propanol-air), dimana didapatkan komposisi 1-propanol – air yang cocok untuk ekstraksi eugenol dari minyak cengkeh.

## **1.2 Perumusan Masalah**

Penelitian kesetimbangan cair-cair sistem multikomponen sudah banyak dilakukan. Akan tetapi, belum ada data yang menyediakan kesetimbangan cair-cair sistem eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + 1-propanol + air pada temperatur 303.15, 313.15, dan 323.15 K. Dalam penelitian ini dilakukan eksperimen untuk mendapatkan data kesetimbangan sistem quaterner dan dikorelasikan dengan model NRTL dan UNIQUAC.

## **1.3 Tujuan Penelitian**

Adapun penelitian ini bertujuan untuk:

1. Memperoleh data kesetimbangan cair-cair (LLE) dari eksperimen untuk sistem quaterner eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + 1-propanol + air pada temperatur 303.15, 313.15, dan 323.15 K pada tekanan atmosferik.
2. Mengkorelasikan data yang didapatkan dengan menggunakan model NRTL dan UNIQUAC.

## **1.4 Manfaat Penelitian**

Manfaat yang dapat diperoleh dari penelitian ini adalah mendapatkan data kesetimbangan cair-cair sistem quaterner eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + 1-propanol + air yang dapat dijadikan sebagai acuan pada perancangan kolom ekstraksi minyak atsiri pada dunia industri.



*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1. Tinjauan Penelitian**

Berikut ini merupakan beberapa penelitian yang pernah dilakukan dengan tema kesetimbangan cair-cair diantaranya yaitu:

1. Chafer dkk (2004) melakukan eksperimen untuk memprediksi komposisi kesetimbangan cair-cair sistem terner limonene + etanol + air dan citral + etanol + air pada rentang temperatur 293,15 K – 323,15 K pada tekanan atmosferik.
2. Chafer dkk (2005) melakukan eksperimen untuk memprediksi komposisi kesetimbangan cair-cair sistem terner linalool + etanol + air pada rentang temperatur 293,15 K – 323,15 K pada tekanan atmosferik.
3. Park (2007) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair untuk sistem biner pada tert-amyl ethyl ether (TAEE), isopropyl tert-butyl ether (IPTBE), dan di-sec-butyl ether (DSBE) dengan air dan untuk sistem terner dengan metanol atau etanol. Persamaan koefisien aktivitas yang digunakan yaitu model UNIQUAC dan NRTL.
4. Hwang (2008) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair untuk sistem biner pada di-isopropyl ether (DIPE) dan air antara temperatur 288,15 dan 323,15 K dan untuk sistem terner dengan C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkohol pada temperatur 298,15 K. Persamaan koefisien aktivitas yang digunakan yaitu model UNIQUAC dan NRTL.
5. Ghanadzadeh (2009) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair Methylcyclohexane + Metanol + Ethyl Benzene dengan eksperimen dan model UNIQUAC.

6. Chen dan Lin (2007) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair untuk air + 2-butanol + methyl methacrylate atau butyl methacrylate atau isobutyl methacrylate pada temperatur 288,15 dan 318,15 K. Persamaan koefisien aktivitas yang digunakan yaitu model UNIQUAC dan NRTL.
7. Kim dkk, (2008) melakukan penelitian tentang kesetimbangan cair-cair sistem kuaterner untuk campuran air + tetrahydrofuran + toluene + 1 butanol pada 25°C pada tekanan atmosferik.
8. Kuswandi dkk (2010) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair untuk  $\beta$ -caryophyllene + Etanol + Air pada rentang temperatur antara 303-323 K. Persamaan koefisien aktivitas yang digunakan yaitu model UNIQUAC dan NRTL.
9. Kuswandi dan Naryono (2011) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair untuk Eugenol + Etanol + Air pada rentang temperatur antara 303-323 K. Persamaan koefisien aktivitas yang digunakan yaitu model UNIQUAC dan NRTL.
10. Rachma (2013) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair untuk Eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + Etanol + Air pada rentang temperatur antara 303-323 K. Persamaan koefisien aktivitas yang digunakan yaitu model UNIQUAC dan NRTL.
11. Sholeh dan Veronika (2014) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair sistem terner Eugenol + 1-Propanol + Air pada temperatur antara 303-323 K. Persamaan koefisien aktivitas yang digunakan yaitu model UNIQUAC dan NRTL.

## 2.2. Eugenol

Eugenol merupakan senyawa fenil propanoid yang memiliki warna kuning pucat, bau dan aroma yang khas, serta rasa yang pedas. Bila berkontak dengan kulit, eugenol terasa hangat seperti balsem atau minyak pijat. Eugenol terdapat pada

minyak esensial tertentu terutama dari minyak cengkeh, minyak kayu manis, buah pala, dan daun teluk. Eugenol merupakan salah satu bahan vital untuk rokok kretek di Indonesia. Selain itu, eugenol banyak digunakan dalam minyak wangi, penyedap, dan obat antiseptik serta anastesi lokal. Kombinasi antara seng oksida dan eugenol memiliki kegunaan sebagai penambal gigi berlubang. Eugenol sangat sedikit terlarut dalam air dan terlarut dalam pelarut organik. Eugenol sukar larut dalam air, tetapi sangat larut dalam pelarut organik, seperti alkohol, eter, dan kloroform (Nagar, 2000).

Menurut National Library of Medicine, overdosis eugenol akibat tertelan dalam jumlah yang banyak dapat menyebabkan keracunan. Beberapa gejala yang terjadi antara lain nafas cepat dan terengah-engah, batuk berdarah, keluarnya darah pada urin, mulut dan tenggorokan terasa terbakar, sakit perut, mual, detak jantung cepat, pusing, serangan jantung, hingga koma.

Properti eugenol antara lain specific gravity sebesar 1,06 pada suhu kamar yang lebih berat daripada air dan titik didih pada 254 oC. Memiliki usia penggunaan 2 tahun sebelum terdegradasi sehingga sangat disarankan untuk disimpan dalam ruang yang dingin, kering, dan gelap. Properti eugenol secara lebih detail dapat dilihat pada Tabel 2.1 ([www.sciencelab.com](http://www.sciencelab.com))

**Tabel 2.1** Properti Eugenol

<b>Berat molekul</b>	164.2 g/mole
<b>Rumus kimia</b>	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{OH}$
<b>Nama lain</b>	2-methoxy-4-(2-propenyl)phenol
<b>Titik didih</b>	253.2°C
<b>Densitas</b>	1.06 g/ml

### 2.3. $\beta$ -Caryophyllene

$\beta$ -caryophyllene ( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ ) atau biasa disebut kariofilena merupakan senyawa seskueterpena terbanyak dalam minyak daun cengkeh dengan kadar mencapai 10%.  $\beta$ -Caryophyllene

merupakan zat kimia yang volatil, memiliki warna bening hingga kekuningan, memiliki rasa pedas dan aroma khas. Senyawa turunannya mempunyai banyak kegunaan baik sebagai bahan obat maupun parfum.  $\beta$ -caryophyllene atau senyawa turunannya dapat digunakan sebagai pemikat kumbang jantan (*Collops vittatus*), bahan kosmetik, bahan dasar membuat antibiotik, anti karsinogenik, anastesi lokal, dan penghambat tumbuhnya tanaman patogen (*Botrytis cinerea*). (Nagar, 2000)

**Tabel 2.1** Properti  $\beta$ -Caryophillene

<b>Berat molekul</b>	204 g/mole
<b>Rumus kimia</b>	$C_{15}H_{24}$
<b>Titik didih</b>	128°C
<b>Densitas</b>	0.9052 g/ml

## 2.4. 1-Propanol

1-Propanol adalah alkohol primer dengan formula  $CH_3CH_2CH_2OH$  yang dikenal juga sebagai 1-propil alkohol, n-propil alkohol, n-propanol, atau hanya propanol. Cairan ini tak berwarna dan memiliki aroma khas serta terlarut secara sempurna dalam air. 1-propanol bersifat volatil dan mudah terbakar.

**Tabel 2.2** Properti 1-propanol

<b>Berat molekul</b>	60.10 g/mole
<b>Rumu smolekul</b>	$CH_3CH_2CH_2OH$
<b>Titik leleh</b>	-126 °C
<b>Titik didih</b>	97 °C
<b>Densitas</b>	0.803 kg/L
<b>Spesific gravity</b>	0,79 (20°C)
<b>Flash point</b>	22 °C
<b>Explosion limit</b>	13.7 %
<b>Autoignition temperature</b>	371 °C

Senyawa ini terbentuk secara alami dalam jumlah kecil selama proses fermentasi dan digunakan sebagai pelarut dalam industri farmasi terutama untuk resin dan ester selulosa. Umumnya 1-propanol dapat diproduksi dari 2 jenis reaksi. Reaksi pertama ialah reaksi hidrolisa propanal. Reaksi kedua merupakan reaksi antara karbon monoksida dengan hidrogen dengan katalis logam. 1-propanol juga berbahaya bagi tubuh manusia. Dalam beragam kondisi kontaminasi pada umumnya, propanol secara cepat terkonversi menjadi acetone ketika masuk ke dalam tubuh, dimana acetone secara alami terbentuk dalam setiap organ dan jaringan tubuh manusia sebagai hasil dari proses metabolisme. Studi toksikologi menunjukkan bahwa propanol menimbulkan low level hazard dan tidak menyebabkan efek yang berbahaya bagi lingkungan. Kontaminasi propanol dapat menyebabkan iritasi mata, hidung, dan tenggorokan serta dapat menghasilkan depresi sistem saraf utama. Namun, efeknya cukup ringan dan cepat hilang apabila pusat kontaminannya sudah diberi penanganan. Apabila tertelan dalam jumlah kecil, propanol tidak menyebabkan cedera yang serius, namun apabila dalam jumlah besar dapat menyebabkan paralisa pernapasan, koma, hingga kematian ([www.sciencelab.com](http://www.sciencelab.com))

## **2.5. Keseimbangan Cair-Cair (LLE)**

Pada proses transfer massa, laju perpindahan masing-masing komponen tergantung dari *driving force*, dalam hal ini adalah besarnya penyimpangan sistem dari suatu keseimbangan. Untuk menghitung laju transfer massa diperlukan data keseimbangan dari sistem tersebut. Keseimbangan merupakan kondisi statis di mana secara makroskopis tidak ada perubahan *property* sistem terhadap waktu. Keseimbangan termodinamika merupakan terdistribusinya komponen dalam semua fase pada harga potensial kimia ( $\mu$ ) tertentu sehingga terjadi kesamaan potensial kimia masing-masing komponen dalam semua fase yang berada dalam keseimbangan. Untuk sistem yang membentuk dua

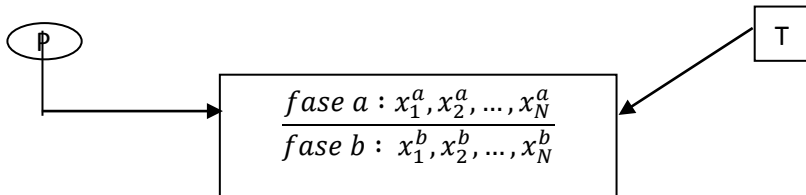
fase, misalkan fase a dan fase b, maka harus memenuhi 3 kriteria kesetimbangan termodinamika, yaitu:

$$1. \text{ Kriteria I} \quad : T^a = T^b \quad (2.1)$$

$$2. \text{ Kriteria II} \quad : P^a = P^b \quad (2.2)$$

$$3. \text{ Kriteria III} \quad : \mu_i^a = \mu_i^b, i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.3)$$

Pada Gambar 2.1, digambarkan suatu sistem tertutup yang terdiri dari 2 fase di mana tiap fase merupakan sistem terbuka satu sama lain sehingga proses perpindahan massa antar fase dapat terjadi secara bebas



**Gambar 2.1** Kesetimbangan Fase

Namun, tidak semua sistem memiliki kesamaan potensial kimia pada temperatur dan tekanan tertentu pada kondisi kesetimbangan yang sebenarnya. Kriteria III atau yang disebut juga kriteria isoaktivasi, hanya merupakan syarat perlu (*necessary condition*) dan bukan syarat cukup (*sufficient condition*) bagi kesetimbangan mengingat bahwa kesamaan potensial tidak selalu terjadi pada kondisi kesetimbangan. Kondisi kesetimbangan yang sebenarnya terjadi jika dan hanya jika energi Gibbs pencampuran (*Gibbs energy of mixing*),  $\Delta_m G$  atau  $\Delta G$  memiliki nilai minimum.

Kriteria potensial kimia dapat dituliskan dalam bentuk fugasitas maupun aktivitas, dimana aktivitas fase cair di fase a (disebut fase ekstrak) sama dengan aktivitas fase cair di fase b (disebut fase rafinat).

$$\hat{f}_i^a = \hat{f}_i^b \quad (2.4)$$

$$(\gamma_i x_i)^a = (\gamma_i x_i)^b \quad (2.5)$$

Di mana  $i$  merupakan komponen spesifik dari campuran.

Perhitungan kesetimbangan fase pada dasarnya bertujuan untuk menentukan komposisi setiap komponen dalam fase-fase kesetimbangan. Seperti yang telah dinyatakan di atas, pada kondisi kesetimbangan harga  $\Delta G$  sistem mencapai minimum. Dalam perhitungan, kondisi  $\Delta G$  lebih mudah dinyatakan dalam bentuk tak berdimensi,  $(\Delta G/RT)$  karena bisa dihubungkan langsung dengan besaran tak berdimensi energi gibbs eksek,  $(G^E/RT)$  menurut hubungan:

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \left(\frac{G^E}{RT}\right) + \sum x_i \ln x_i \quad (2.6)$$

Suku  $(\Delta G/RT)$  memiliki hubungan secara langsung dengan temperatur, komposisi, dan koefisien aktivitas. Ekspresi yang menghubungkan  $(\Delta G/RT)$  dengan komposisi kesetimbangan khususnya LLE dapat dirumuskan dalam berbagai model persamaan antara lain NRTL dan UNIQUAC, yang masing-masing mempunyai parameter sendiri. Kedua model persamaan tersebut dapat diaplikasikan untuk sistem biner, terner, atau yang lebih tinggi.

Kesetimbangan cair-cair (LLE) jauh lebih peka terhadap perubahan kecil koefisien aktivitas daripada kesetimbangan uap-cair (VLE) karena pada kesetimbangan cair-cair, koefisien aktivitas dominan. Ketidaktepatan kecil pada koefisien aktivitas akan menimbulkan kesalahan besar. Pengaruh perubahan temperatur dalam rentang kecil pada LLE dapat diabaikan. Sedangkan pada VLE, pengaruh temperatur sangat besar. Faktor tekanan memiliki pengaruh yang sangat kecil pada LLE dalam kondisi moderat.

## 2.6. Korelasi Koefisien Aktifitas Fase Cair

### 2.6.1. Persamaan NRTL (*Non Random Two Liquid*)

Pada tahun 1968, berdasarkan penurunan dari persamaan Wilson, persamaan NRTL dengan 3 parameter dikemukakan Abrams dan Prausnitz (1975). Persamaan ini memberikan perbaikan yang sangat besar bila digunakan untuk kesetimbangan cair – cair sistem kuaterner dengan parameter biner baik untuk



sistem yang larut sebagian maupun untuk sistem yang larut sempurna. Persamaan ini dapat dipakai secara luas dalam VLE, LLE, dan VLLE untuk berbagai jenis zat, misalnya campuran hidrokarbon jenuh dan spesies polar, campuran senyawa non-polar, campuran spesies non-polar dan polar, campuran air dan spesies polar, dan campuran alkohol dengan campuran spesies non-polar. Untuk sistem non-ideal yang moderat (penyimpangannya sedang), persamaan ini tidak lebih baik dari persamaan Van Laar dan persamaan Margules. Tetapi untuk campuran non-ideal atau untuk larutan yang larut sebagian, persamaan ini dapat diwakili dengan data eksperimen secara cukup baik. Persamaan tersebut dinyatakan untuk sistem multikomponen sebagai berikut :

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad i, j, k = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.8)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad \text{dimana } g_{ii} = g_{jj} = g_{kk} = 0 \quad (2.9)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (2.10)$$

$$g_{ji} = g_{ij} \quad (2.11)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (2.12)$$

Koefisien aktifitas untuk sembarang komponen  $i$  dinyatakan sebagai berikut:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right) \quad (2.13)$$

Keuntungan menggunakan persamaan NRTL ialah :

- Dapat mempresentasikan sistem VLE, LLE, dan VLLE dengan baik
- Memiliki keandalan yang lebih konsisten daripada Van Laar dan Margules
- Dapat digunakan untuk sistem dengan komponen yang *partial miscible*

Sedangkan kelemahan dari model NRTL ialah:

- Model NRTL membutuhkan tiga parameter yang disesuaikan
- Kurang baik digunakan untuk sistem dengan senyawa elektrolit
- Membutuhkan data eksperimen untuk menghitung parameter biner

### 2.6.2 Persamaan UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical)

Persamaan UNIQUAC dikemukakan oleh Abrams dan Prausnitz (1975). Persamaan UNIQUAC dapat diaplikasikan untuk campuran non-elektrolit yang mengandung fluida polar atau non-polar seperti hidrokarbon, alkohol, nitril, keton, aldehid, asam organik dan air termasuk campuran larut sebagian. Persamaan tersebut dipisahkan menjadi dua bagian yaitu bagian kombinatorial yang terdiri dari parameter komponen murni saja untuk menghitung perbedaan bentuk dan ukuran molekul, serta bagian residual yang menggabungkan dua parameter biner tiap pasang molekul untuk menghitung interaksi molekul.

$$g = g^c + g^R \quad (2.14)$$

Untuk sistem multikomponen :

$$g^c = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (2.15)$$

di mana  $z = 0$  (ditetapkan)

$$g^R = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (2.16) \text{ i, j, k = 1, 2, 3, ..., N}$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.17)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.18)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left( - \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right) \quad (2.19)$$

dimana  $u_{ii} = u_{jj} = u_{kk} = 0$

$$u_{ji} = u_{ij} \quad (2.20)$$

Koefisien aktivitas untuk sembarang komponen  $i$  dinyatakan sebagai berikut:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.21)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.22)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.23)$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.24)$$

$$\phi_i = \frac{\tau_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.25)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left( - \frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (2.26)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad , z=10 \quad (2.27)$$

Model UNIQUAC dapat diterapkan untuk memprediksi kesetimbangan uap-cair sistem multi komponen dengan parameter energi interaksi sistem biner. Keuntungan menggunakan persamaan UNIQUAC adalah :

- UNIQUAC hanya membutuhkan dua parameter yang disesuaikan
- Mempunyai ketergantungan yang lebih kecil terhadap suhu.

- Dalam perhitungan koefisien aktivitas, UNIQUAC turut memperhitungkan pengaruh bentuk dan ukuran molekul
- Memiliki keandalan yang lebih konsisten daripada Van Laar dan Margules
- Dapat digunakan untuk sistem dengan komponen yang *partial miscible*

Sedangkan kelemahan dari model UNIQUAC ialah:

- Membutuhkan data R (volume molekul) dan data Q (surface area).
- Kurang baik digunakan untuk sistem dengan senyawa elektrolit
- Membutuhkan data eksperimen untuk menghitung parameter biner

## 2.7 Perhitungan Deviasi Hasil Eksperimen dan Prediksi

Untuk mengetahui deviasi antara hasil eksperimen dengan hasil prediksi digunakan metode *Root Mean Square Deviation* (RMSD) (Stoicescu, 2011). Perhitungan % RMSD menggunakan persamaan berikut:

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{OF}{2nM}} \quad (2.28)$$

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_j \sum_i (x_{ijk}^{eksperimen} - x_{ijk}^{prediksi})^2}{2nM}} \quad (2.29)$$

Keterangan :

k = tie line = 1, 2, 3, ... ,n

i = komponen

j = fase (ekstrak atau rafinat)

OF = *objective function*

n = jumlah komponen

M= jumlah data

*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

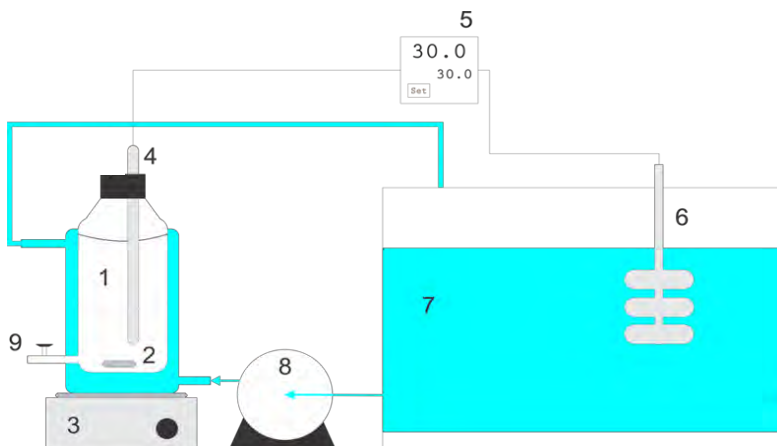
## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

Secara garis besar penelitian ini dilakukan dengan cara melakukan eksperimen untuk mendapatkan sampel kesetimbangan cair-cair di fase organik dan fase aqueous. Kemudian sampel-sampel fase organik dan fase aqueous hasil eksperimen tersebut dianalisa dengan menggunakan *gas chromatography* (GC) untuk mengetahui komposisi kesetimbangan fase. Langkah selanjutnya adalah memprediksi kesetimbangan berdasarkan korelasi persamaan NRTL dan UNIQUAC.

#### **III.1. Peralatan Percobaan**

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini mengacu pada peralatan Bilgin yang sudah dimodifikasi (Kuswandi dan Naryono, 2011). Percobaan ini menggunakan *equilibrium cell* yang dilengkapi dengan jaket pemanas untuk menjaga suhu agar tetap konstan serta magnetik stirer untuk membuat larutan teraduk sempurna. Pada gambar 3.1 menunjukkan skema dimana *equilibrium cell* yang terangkai dengan *chiller (waterbath)* tipe PolyScience 9106A12E yang dilengkapi dengan kontroler dan termokopel dengan tingkat akurasi  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ .



Keterangan Gambar :

- |                            |                         |
|----------------------------|-------------------------|
| 1. <i>Equilibrium cell</i> | 6. <i>Coil pemanas</i>  |
| 2. <i>Stirrer</i>          | 7. <i>Tangki air</i>    |
| 3. <i>Magnetic stirrer</i> | 8. <i>Pompa</i>         |
| 4. <i>Thermocouple</i>     | 9. <i>Sampling port</i> |
| 5. <i>PID controller</i>   |                         |

**Gambar 3.1** Peralatan Percobaan

### III.2. Bahan Yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan pada percobaan ini adalah :

1. Eugenol 99.9 % (PT. Indesso)
2. B-caryophyllene 99.9 % (PT. Indesso)
3. 1-Propanol 99.8 % (MERCK)
4. Aquabidestilata (PT. Ikapharmindo Putramas)

### III.3. Ruang Lingkup Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah temperatur 303.15, 313.15, dan 323.15 K pada tekanan atmosferik

### III.4. Prosedur Penelitian

#### III.4.1. Penentuan Variabel Komposisi Awal Larutan

Untuk mendapatkan data kesetimbangan yang baik, data kesetimbangan harus tersebar merata pada diagram terner. Variabel komposisi awal larutan merupakan kunci untuk mendapatkan persebaran data kesetimbangan yang merata. Pada penelitian ini, 1-propanol digunakan sebagai acuan variabel komposisi awal larutan di mana komposisi 1-propanol pada variabel komposisi awal larutan dibuat bervariasi.

**Tabel 3.1** Variabel Komposisi Awal Larutan

Fase Organik			
$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_4^a$
0.069	0.048	0.287	0.596
0.074	0.015	0.270	0.640
0.077	0.016	0.240	0.666
0.075	0.051	0.232	0.642
0.081	0.056	0.167	0.696
0.066	0.045	0.136	0.753
0.020	0.013	0.122	0.845
0.021	0.015	0.044	0.920

#### III.4.2. Percobaan

Tahap percobaan untuk memperoleh data kesetimbangan fase. Percobaan dilakukan dengan cara mencampurkan bahan yang telah diketahui komposisinya ke dalam *equilibrium cell*. Peralatan ini dilengkapi dengan *magnetic stirrer* dan jaket untuk sirkulasi air sebagai pemanas sesuai temperatur yang dikehendaki. Untuk campuran quaterner kemudian diaduk pada temperatur konstan: (303,15; 313,15; dan 323,15 K) pada tekanan atmosferik selama 4 jam. Setelah 4 jam pengadukan dihentikan, kemudian campuran dibiarkan selama 20 jam hingga tercapai kesetimbangan. Setelah kesetimbangan tercapai, sampel pada



masing-masing fase diambil untuk dianalisa komposisinya dengan memakai *gas chromatography* (GC).

### **III.4.3. Analisa Komposisi**

Sampel yang diperoleh selanjutnya dianalisa memakai Gas Chromatography (GC) tipe Shimadzu 2010 dengan detektor TCD menggunakan kolom RTX-5 30m, 0.32 mm ID, 0.25  $\mu$ m. Gas helium digunakan sebagai *carrier* dengan laju alir 3 ml/min. Analisa dilakukan menggunakan metode *temperature program* yaitu dengan mengatur temperatur oven mula-mula 343.15 K dengan hold time 5 menit, kemudian dinaikkan sampai 473.15 K dengan kenaikan 40 C/menit, hold time 8 menit, sementara temperatur detektor dan injektor 603.15 K. Hasil yang didapatkan berupa fraksi area, Kemudian disubstitusikan ke persamaan kalibrasi sehingga didapatkan fraksi mol masing-masing komponen.

### **III.4.4. Korelasi Data Eksperimen**

Dari fraksi mol dari hasil analisa data eksperimen, dilakukan fitting parameter biner menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC hingga nilai F mencapai minimum. Dengan parameter biner yang didapat, kemudian melakukan korelasi data kesetimbangan dari hasil eksperimen dengan cara trial  $\beta$  hingga dicapai nilai OF minimum

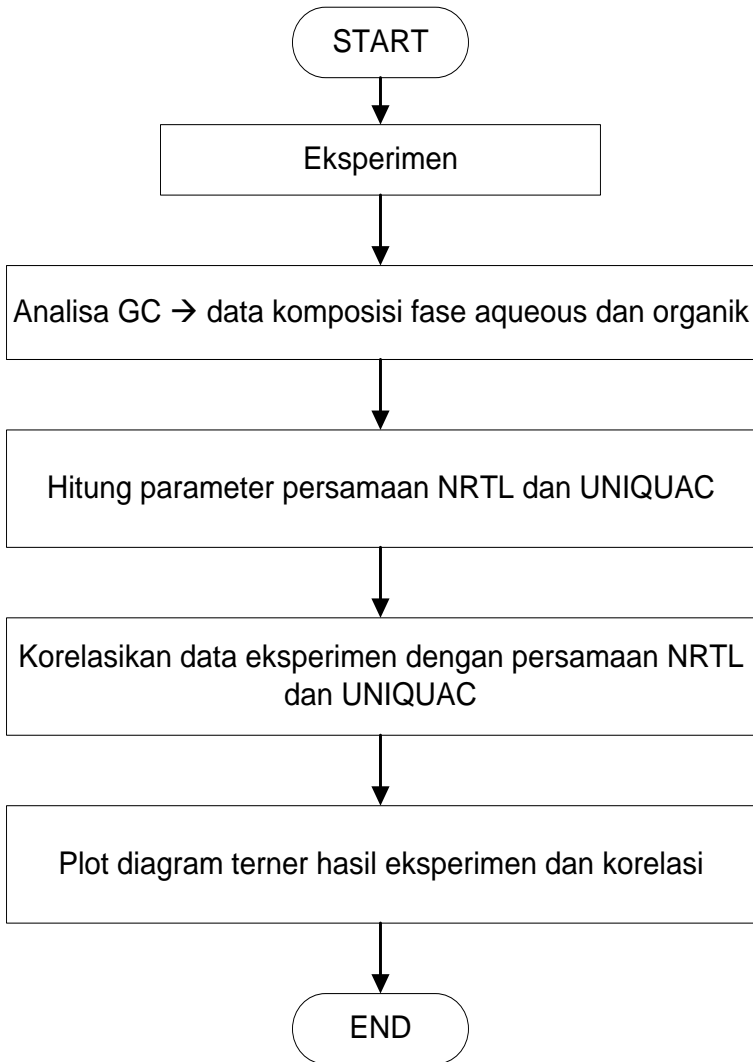
## **III.5 Diagram Alir Metodologi Penelitian**

### **III.5.1 Diagram Alir Metode Penelitian**

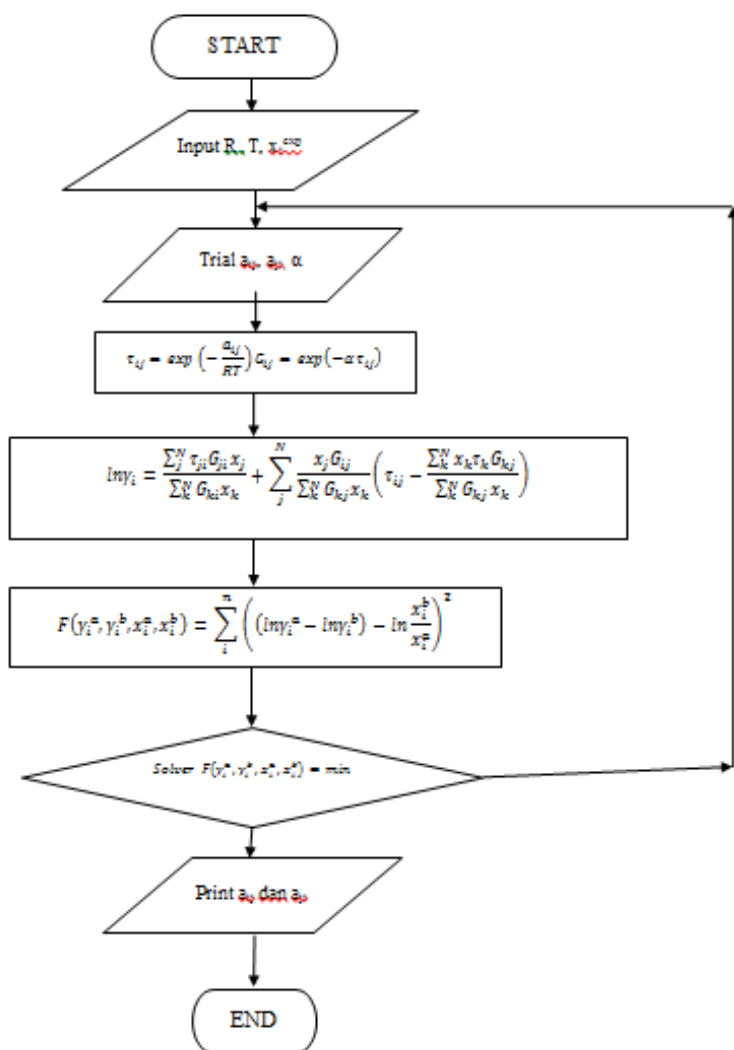
Diagram Alir penelitian disajikan pada gambar 3.2.

### **III.5.2 Diagram blok perhitungan koefisien aktivitas dan fitting parameter**

Untuk menghitung koefisien aktifitas kesetimbangan cair-cair sistem quarterner eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + 1-propanol + air ini digunakan persamaan UNIQUAC dan NRTL. Langkah-langkah untuk menghitung koefisien aktifitas dengan menggunakan persamaan NRTL ditunjukkan pada gambar 3.3.

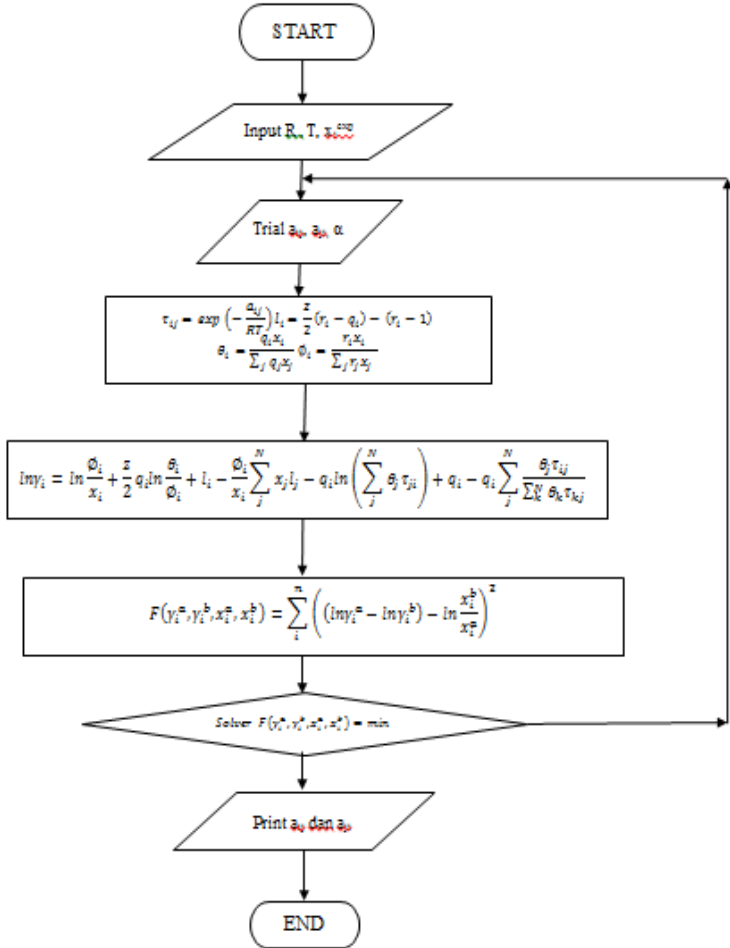


**Gambar 3.2** Diagram Alir Penelitian



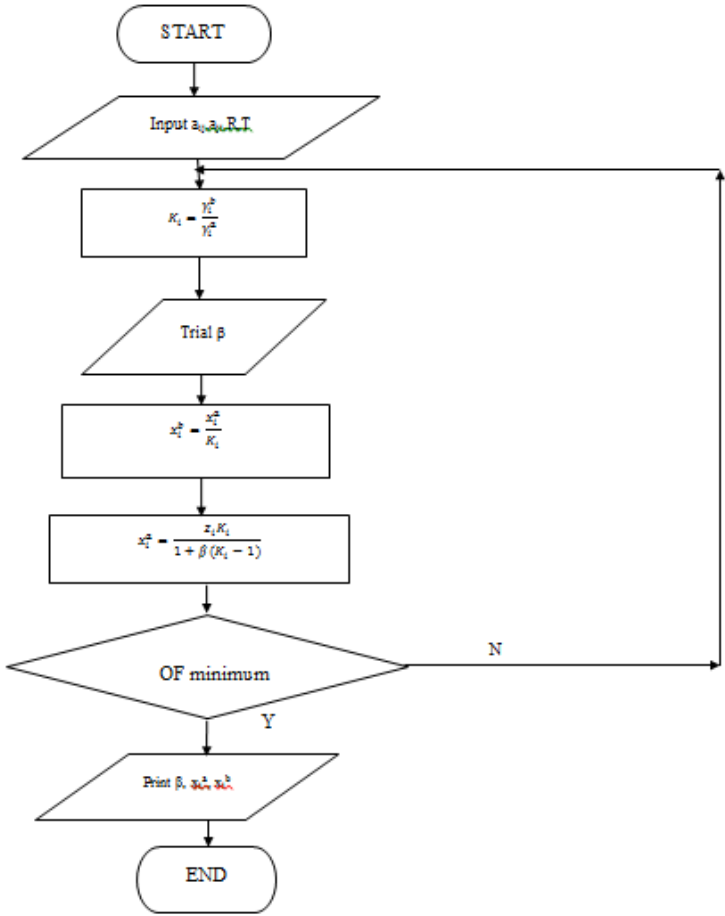
**Gambar 3.3** Fitting Parameter Interaksi dengan Persamaan NRTL

Selain dengan menggunakan model NRTL, koefisien aktivitas juga dapat dihitung menggunakan model UNIQUAC yang ditampilkan pada gambar 3.4.



**Gambar 3.4** Fitting Parameter Interaksi dengan Persamaan UNIQUAC

Dalam penentuan komposisi komponen, dilakukan beberapa tahap perhitungan. Tahap perhitungan komposisi komponen ditampilkan pada gambar 3.5.



**Gambar 3.5** Diagram Alir Perhitungan Komposisi Kesetimbangan

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, dilakukan pengukuran kesetimbangan cair-cair sistem eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + air (4) pada temperatur 303.15, 313.15, dan 323.15 K dengan tekanan atmosferik. Pertama yang dilakukan ialah membuat larutan yang terdiri dari 4 komponen di atas dengan komposisi yang diketahui. Kemudian larutan tersebut dimasukkan ke dalam *equilibrium cell* yang dilengkapi *water jacket*. Setelah itu larutan diaduk selama 4 jam menggunakan *stirrer*, lalu larutan didiamkan selama 20 jam hingga terjadi kesetimbangan. Pada saat kesetimbangan, larutan akan membentuk 2 fasa yaitu fase organik (atas) dan fase aqueous (bawah). Selanjutnya, sampel fase organik dan aqueous diambil dan dianalisa menggunakan *Gas Chromatography* untuk memperoleh data komposisi kesetimbangan. Kemudian data yang didapat dikorelasikan menggunakan persamaan koefisien aktifitas NRTL dan UNIQUAC. Persamaan NRTL dan UNIQUAC digunakan karena keduanya dapat digunakan untuk kesetimbangan cair – cair untuk sistem biner ataupun sistem multikomponen.

Perhitungan parameter biner dilakukan dengan cara trial menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Pada korelasi NRTL, parameter  $\alpha_{ij}$  (*non-randomness*) ditentukan sebesar 0.2, dan parameter biner  $a_{ij}$  dan  $a_{ji}$  didapatkan melalui trial hingga nilai F terkecil seperti pada Gambar 3.3. Sedangkan untuk korelasi UNIQUAC, parameter struktur komponen ( $r_i$  dan  $q_i$ ) pada Tabel 4.2 diperoleh berdasarkan kontribusi grup (Poling dkk, 2001). Data volume molekuler Van der Waals ( $R_i$ ) dan data area permukaan molekuler ( $Q_i$ ) untuk tiap komponen dapat dilihat dari Tabel 4.1. Kemudian parameter biner  $u_{ij}$  dan  $u_{ji}$  didapatkan melalui trial hingga nilai F mencapai minimum seperti pada Gambar 3.4. Baik NRTL maupun UNIQUAC, setelah parameter didapatkan, maka dilakukan perhitungan data kesetimbangan hasil korelasi seperti pada gambar 3.5.

**Tabel 4.1** Grup Kontribusi Untuk Perhitungan Parameter Struktural  $r_i$  dan  $q_i$  Komponen Murni

Molekul i	Grup	Main (no)	Sec (no)	$v_{ji}$	$R_j$	$Q_j$
Eugenol	ACH	3	9	3	0.5313	0.4000
	ACOH	8	17	1	0.8952	0.6800
	ACCH <sub>2</sub>	4	12	1	1.0396	0.6600
	CH <sub>2</sub> =CH	2	5	1	1.3454	1.1760
	AC	3	10	1	0.3652	0.1200
	CH <sub>3</sub> O	13	24	1	1.1450	1.0880
$\beta$ -caryophyllene	CH <sub>3</sub>	1	1	3	0.9011	0.848
	CH <sub>2</sub>	1	2	5	0.6744	0.540
	CH	1	3	2	0.4469	0.228
	C	1	4	1	0.2195	0
	C=CH <sub>2</sub>	2	7	1	1.1173	0.988
	C=CH	2	8	1	0.8886	0.676
1-propanol	CH <sub>3</sub>	1	1	2	0.9011	0.8480
	CH <sub>2</sub>	1	2	1	0.6744	0.5400
	CH	1	3	1	0.4469	0.2280
	OH	5	14	1	1.0000	1.4000
Air	H <sub>2</sub> O	7	16	1	0.9200	1.4000

**Tabel 4.2** Parameter Struktural  $r_i$  dan  $q_i$  yang digunakan pada Korelasi UNIQUAC

Komponen	$r_i$	$q_i$
Eugenol	6.3843	4.924
$\beta$ -caryophyllene	9.1945	7.364
1-propanol	3.2499	3.128
Air	0.92	1.4

Pengujian validitas dilakukan berdasarkan acuan harga *root mean square deviation* (RMSD) yaitu penyimpangan absolut

rata-rata antara data komposisi dari hasil eksperimen dan dari hasil perhitungan menggunakan persamaan model. Pengujian dilakukan dengan cara membandingkan hasil perhitungan harga RMSD persamaan UNIQUAC dan NRTL pada masing-masing temperatur.

#### **IV.1. Hasil Eksperimen**

Dari hasil analisa percobaan, didapatkan data komposisi kesetimbangan sistem eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + air (4) yang dapat dilihat pada Tabel 4.3–4.5. Data yang ditampilkan dalam tabel tersebut merupakan fraksi mol dari tiap komponen. Data komposisi hasil eksperimen kemudian disajikan pada Gambar 4.1-4.3. Data tersebut disajikan dalam bentuk diagram pseudoterner karena terkendala aplikasi *software* yang dapat menggambar diagram untuk sistem kuatener. Untuk menggambar diagram pseudoterner dari data komposisi sistem kuaterner, maka perlu ada penggabungan data dari dua komposisi. Data yang digabung ialah data untuk komposisi eugenol dan  $\beta$ -caryophyllene sebab hanya penggabungan kedua data tersebut yang dapat menghasilkan pola yang teratur pada diagram terner.



**Tabel 4.3** Data Keseimbangan Cair-Cair Hasil Eksperimen  
Sistem Kuaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-  
propanol (3) + Air (4) pada Temperatur 303.15 K

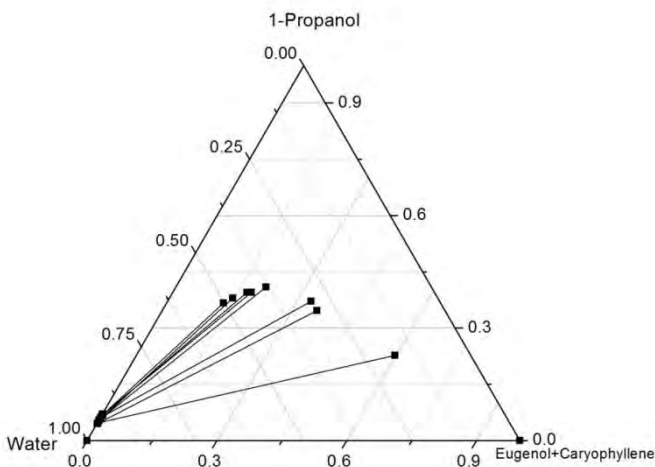
Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_4^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$x_4^b$
0.0871	0.0850	0.3950	0.4329	0.0005	0.0005	0.0676	0.9314
0.1120	0.0971	0.4089	0.3820	0.0005	0.0005	0.0569	0.9421
0.1733	0.1593	0.3709	0.2965	0.0005	0.0005	0.0609	0.9381
0.1768	0.1815	0.3466	0.2951	0.0005	0.0005	0.0452	0.9538
0.0902	0.0917	0.3951	0.4229	0.0005	0.0005	0.0710	0.9280
0.3587	0.2391	0.2275	0.1748	0.0005	0.0005	0.0476	0.9514
0.1151	0.0165	0.3669	0.5016	0.0005	0.0005	0.0700	0.9290
0.1230	0.0237	0.3792	0.4740	0.0005	0.0005	0.0526	0.9464
0.5808	0.4192	0	0	0	0	0	1

**Tabel 4.4** Data Keseimbangan Cair-Cair Hasil Eksperimen  
Sistem Kuaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-  
propanol (3) + Air (4) pada Temperatur 313.15 K

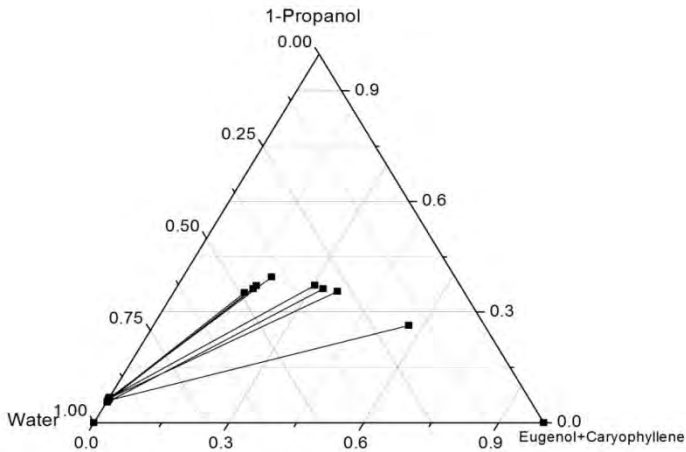
Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_4^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$x_4^b$
0.1212	0.0763	0.3945	0.4079	0.0005	0.0005	0.0674	0.9316
0.1508	0.1545	0.3725	0.3222	0.0005	0.0005	0.0688	0.9302
0.1906	0.1729	0.3556	0.2809	0.0005	0.0005	0.0658	0.9332
0.1933	0.1347	0.3636	0.3084	0.0005	0.0005	0.0561	0.9429
0.1204	0.0547	0.3717	0.4533	0.0005	0.0005	0.0600	0.9390
0.2915	0.2765	0.2642	0.1678	0.0005	0.0005	0.0601	0.9389
0.1438	0.0145	0.3526	0.4891	0.0005	0.0005	0.0631	0.9359
0.1493	0.0231	0.3633	0.4643	0.0005	0.0005	0.0640	0.9350
0.5963	0.4037	0	0	0	0	0	1

**Tabel 4.5** Data Kestimbangan Cair-Cair Hasil Eksperimen Sistem Kuaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) pada Temperatur 323.15 K

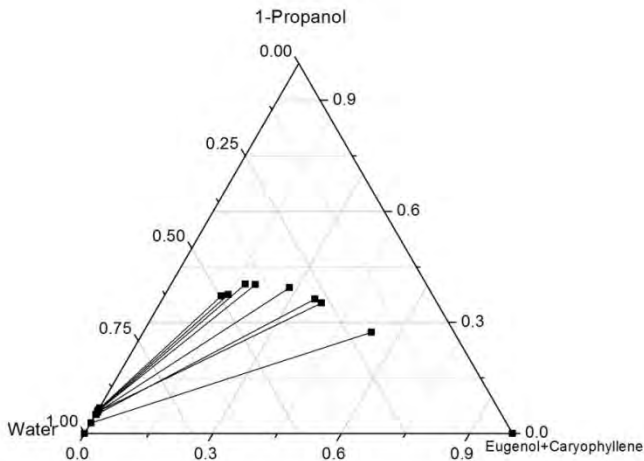
Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_4^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$x_4^b$
0.1060	0.0674	0.4031	0.4234	0.0005	0.0005	0.0587	0.9403
0.1564	0.1259	0.3936	0.3241	0.0005	0.0005	0.0578	0.9412
0.1948	0.1832	0.3519	0.2702	0.0005	0.0005	0.0592	0.9398
0.1897	0.1672	0.3632	0.2800	0.0005	0.0005	0.0514	0.9476
0.1127	0.0848	0.4027	0.3999	0.0005	0.0005	0.0631	0.9359
0.3284	0.2056	0.2730	0.1930	0.0005	0.0005	0.0285	0.9705
0.1130	0.0205	0.3720	0.4946	0.0005	0.0005	0.0687	0.9303
0.1303	0.0173	0.3754	0.4771	0.0005	0.0005	0.0632	0.9358
0.5961	0.4039	0	0	0	0	0	1



**Gambar 4.1** Diagram LLE Pseudoterner untuk Sistem Kuaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen pada Temperatur 303.15 K



**Gambar 4.2** Diagram LLE Pseudoterner untuk Sistem Quaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen pada Temperatur 313.15 K



**Gambar 4.3** Diagram LLE Pseudoterner untuk Sistem Quaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen pada Temperatur 323.15 K

Untuk tiap variabel komposisi awal eksperimen (z) akan didapatkan dua jenis data sampel yaitu data untuk fase aqueous dan fase organik. Pada Gambar 4.1, 4.2, dan 4.3 dapat dilihat bahwa data kesetimbangan untuk fase aqueous berada di bagian kiri bawah diagram ternary sedangkan data kesetimbangan fase organik lebih tersebar di bagian tengah diagram ternary. Untuk tiap variabel komposisi awal (z), pasangan data fase aqueous dan fase organik dihubungkan oleh tie line. Berdasarkan data dan grafik eksperimen di atas dapat dilihat bahwa persebaran titik – titik data komposisi kesetimbangan apabila ditarik garis antara titik – titik yang berdekatan, maka akan terbentuk pola gambar kubah. Selain itu, dapat diamati bahwa komposisi pada fase aqueous selalu didominasi oleh air. Perubahan variabel komposisi awal larutan (z) tidak banyak mempengaruhi komposisi fase aqueous di mana kebanyakan data dari fase aqueous terlihat berkumpul di kiri bawah pada gambar 4.1, 4.2, dan 4.3. Untuk fase organik, sebagian besar eugenol dan  $\beta$ -caryophyllene berada pada fase tersebut. 1-Propanol juga lebih banyak terdistribusi di fase organik daripada di fase aqueous.

#### **IV.2. Fitting Parameter Biner**

Parameter interaksi biner dari sistem kuaterner eugenol (1) +  $\beta$ -Caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + air (4) diperoleh dari *fitting* menggunakan model UNIQUAC serta NRTL berdasarkan data eksperimen yang telah diperoleh. Parameter hasil korelasi dengan menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC ditunjukkan pada tabel 4.6

**Tabel 4.6** Hasil Perhitungan Parameter Interaksi Biner  
UNIQUAC dan NRTL Sistem Kuaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -  
Caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) pada Temperatur  
303,15; 313,15; dan 323,15 K

T(K)	Komp(ij)	Parameter UNIQUAC		RMSD (%)	Parameter NRTL			RMSD (%)
		$u_{ij}$ (J/mol)	$u_{ji}$ (J/mol)		$\alpha$	$a_{ij}$ (J/mol)	$a_{ji}$ (J/mol)	
303.15	1-2	364.08	283.15	0.345	0.2	3817.37	4530.55	0.484
	1-3	203.33	123.86			-3313.96	1069.65	
	1-4	737.41	397.08			7045.09	3548.73	
	2-3	147.36	227.94			-2368.44	2416.38	
	2-4	541.88	296.23			3928.50	2865.81	
	3-4	76.64	244.30			-1200.03	862.55	
313.15	1-2	537.56	256.55	0.426	0.2	-1209.21	3021.76	0.468
	1-3	260.93	178.02			4993.55	4892.45	
	1-4	8490.2 9	411.17			17687.3	32020.0	
	2-3	170.68	203.07			349.78	4808.39	
	2-4	480.21	334.02			10907.2	2643.04	
	3-4	-71.17	256.97			7173.45	1701.00	
323.15	1-2	507.95	240.26	0.480	0.2	4920.82	492.82	0.553
	1-3	76.67	-20.89			-2332.28	1349.87	
	1-4	850.43	357.40			13904.6	4154.15	
	2-3	145.98	163.85			10042.0	24188.8	
	2-4	601.63	336.66			1737.70	1774.12	
	3-4	33.10	236.62			2143.57	-1821.3	

Berdasarkan hasil korelasi di atas, dapat dilihat bahwa persamaan model UNIQUAC memberi nilai RMSD yang lebih kecil daripada persamaan model NRTL. Hal ini disebabkan karena pada model UNIQUAC, pengaruh ukuran molekul turut diperhitungkan sehingga memberi hasil yang lebih akurat. Besar rata – rata nilai

RMSD yang dihasilkan menggunakan persamaan NRTL ialah 0.502%, sedangkan nilai rata – rata RMSD dari persamaan UNIQUAC adalah 0.417%. Toleransi maksimal yang diperbolehkan dalam pengujian konsistensi termodinamika ialah sebesar 10% (Van Ness, 2011). Baik model NRTL maupun UNIQUAC memberikan nilai RMSD yang lebih kecil dari 10% sehingga dapat disimpulkan bahwa baik persamaan model NRTL dan UNIQUAC layak digunakan untuk mengkorelasikan data eksperimen pada sistem eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + air (4).

#### IV.3. Hasil Korelasi Komposisi Keseimbangan

Dari parameter biner, dapat dihitung komposisi keseimbangan menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Data korelasi komposisi keseimbangan dapat dilihat pada Tabel 4.7-4.12. Data komposisi keseimbangan hasil korelasi tersebut kemudian ditampilkan dalam diagram pseudoterner seperti pada Gambar 4.4-4.9. Dari Gambar 4.4-4.9 dapat diamati perbedaan antara data komposisi keseimbangan hasil eksperimen dengan hasil persamaan NRTL dan UNIQUAC

**Tabel 4.7** Data Keseimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner  
Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4)  
Menggunakan Persamaan NRTL pada Temperatur 303.15 K

Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_4^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$x_4^b$
0.0871	0.0850	0.3937	0.4341	0.0005	0.0005	0.0713	0.9277
0.1119	0.0970	0.4056	0.3854	0.0004	0.0005	0.0676	0.9316
0.1736	0.1596	0.3742	0.2927	0.0005	0.0005	0.0482	0.9508
0.1769	0.1816	0.3482	0.2934	0.0004	0.0004	0.0380	0.9611
0.0902	0.0917	0.3957	0.4223	0.0005	0.0005	0.0691	0.9299
0.3586	0.2389	0.2259	0.1766	0.0005	0.0005	0.0511	0.9479
0.1148	0.0165	0.3699	0.4988	0.0006	0.0004	0.0590	0.9400
0.1231	0.0238	0.3774	0.4757	0.0004	0.0005	0.0593	0.9398

**Tabel 4.8** Data Keseimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) Menggunakan Persamaan NRTL pada Temperatur 313.15 K

Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_4^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$x_4^b$
0.1166	0.0771	0.4016	0.4046	0.0005	0.0005	0.0659	0.9330
0.1553	0.1571	0.3731	0.3146	0.0006	0.0005	0.0665	0.9325
0.1911	0.1740	0.3532	0.2817	0.0005	0.0005	0.0657	0.9333
0.1932	0.1346	0.3615	0.3108	0.0005	0.0006	0.0624	0.9365
0.1187	0.0577	0.3745	0.4491	0.0005	0.0006	0.0597	0.9392
0.2976	0.2892	0.2380	0.1752	0.0005	0.0005	0.0518	0.9472
0.1438	0.0145	0.3526	0.4892	0.0004	0.0004	0.0633	0.9359
0.1493	0.0230	0.3639	0.4638	0.0004	0.0005	0.0620	0.9370

**Tabel 4.9** Data Keseimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) Menggunakan Persamaan NRTL pada Temperatur 323.15 K

Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_4^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$x_4^b$
0.1046	0.0715	0.3975	0.4264	0.0005	0.0007	0.0704	0.9284
0.1532	0.1049	0.4130	0.3290	0.0005	0.0004	0.0602	0.9389
0.1951	0.1834	0.3552	0.2663	0.0006	0.0004	0.0471	0.9519
0.1897	0.1672	0.3641	0.2789	0.0005	0.0004	0.0481	0.9510
0.1194	0.0806	0.3972	0.4028	0.0006	0.0006	0.0692	0.9296
0.3284	0.2055	0.2725	0.1936	0.0004	0.0004	0.0306	0.9687
0.1121	0.0228	0.3705	0.4947	0.0006	0.0006	0.0711	0.9276
0.1329	0.0269	0.3662	0.4741	0.0006	0.0008	0.0655	0.9332

**Tabel 4.10** Data Kesenimbangan Cair-Cair Sistem Kuaterner  
Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4)  
Menggunakan Persamaan UNIQUAC pada Temperatur 303.15 K

Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_4^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$x_4^b$
0.0867	0.0847	0.3955	0.4331	0.0005	0.0006	0.0649	0.9340
0.1107	0.0960	0.4080	0.3852	0.0004	0.0005	0.0610	0.9381
0.1788	0.1644	0.3638	0.2929	0.0006	0.0005	0.0609	0.9380
0.1826	0.1875	0.3365	0.2933	0.0004	0.0003	0.0475	0.9518
0.0886	0.0900	0.3991	0.4223	0.0006	0.0006	0.0674	0.9314
0.3568	0.2371	0.2406	0.1654	0.0005	0.0006	0.0499	0.9489
0.1160	0.0166	0.3692	0.4981	0.0006	0.0005	0.0672	0.9317
0.1226	0.0237	0.3780	0.4757	0.0004	0.0004	0.0566	0.9426

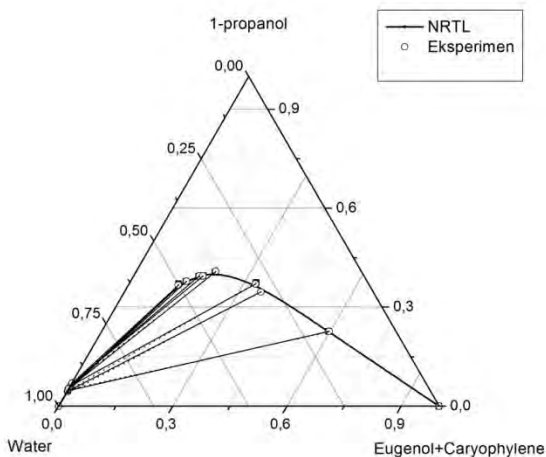
**Tabel 4.11** Data Kesenimbangan Cair-Cair Sistem Kuaterner  
Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4)  
Menggunakan Persamaan UNIQUAC pada Temperatur 313.15 K

Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_4^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$x_4^b$
0.1176	0.0777	0.4001	0.4046	0.0006	0.0006	0.0738	0.9250
0.1561	0.1580	0.3703	0.3156	0.0006	0.0005	0.0708	0.9281
0.1908	0.1737	0.3541	0.2814	0.0005	0.0005	0.0649	0.9341
0.1914	0.1334	0.3672	0.3080	0.0004	0.0005	0.0585	0.9407
0.1203	0.0588	0.3685	0.4524	0.0005	0.0006	0.0621	0.9369
0.2738	0.2674	0.2825	0.1762	0.0005	0.0005	0.0581	0.9409
0.1432	0.0145	0.3533	0.4891	0.0005	0.0004	0.0597	0.9394
0.1491	0.0230	0.3642	0.4637	0.0005	0.0005	0.0612	0.9378

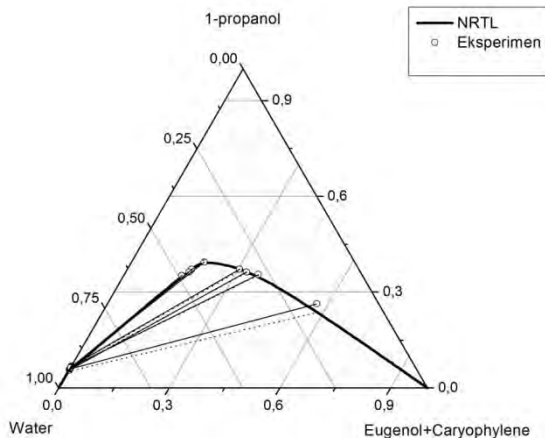


**Tabel 4.12** Data Kesenimbangan Cair-Cair Sistem Kuaterner  
Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4)  
Menggunakan Persamaan UNIQUAC pada Temperatur 323.15 K

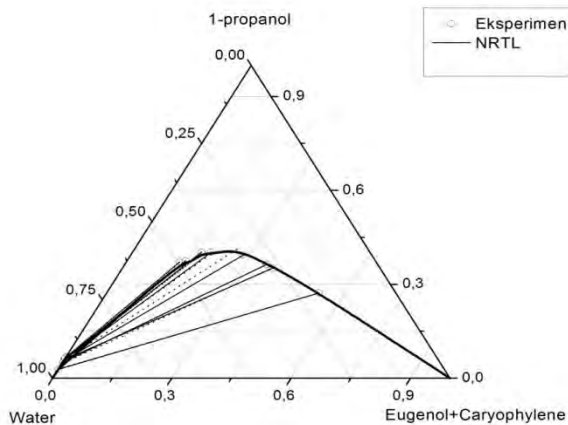
Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_4^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$x_4^b$
0.1052	0.0719	0.4024	0.4205	0.0004	0.0005	0.0642	0.9348
0.1549	0.1060	0.4150	0.3241	0.0005	0.0004	0.0620	0.9371
0.1976	0.1857	0.3491	0.2677	0.0007	0.0005	0.0531	0.9456
0.1931	0.1702	0.3615	0.2753	0.0005	0.0005	0.0515	0.9474
0.1160	0.0787	0.4057	0.3996	0.0005	0.0005	0.0655	0.9335
0.3330	0.2075	0.2712	0.1883	0.0004	0.0005	0.0309	0.9682
0.1117	0.0227	0.3719	0.4937	0.0006	0.0006	0.0662	0.9327
0.1310	0.0265	0.3654	0.4771	0.0005	0.0007	0.0604	0.9384



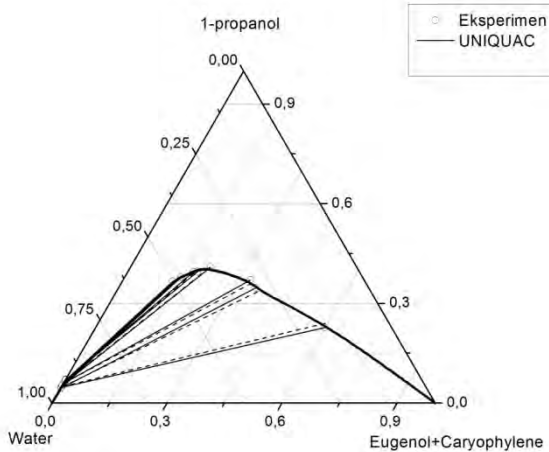
**Gambar 4.4** Diagram LLE Pseudoterner untuk Sistem Kuaterner  
Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4)  
Hasil Eksperimen dan Hasil Persamaan NRTL pada Temperatur  
303.15 K



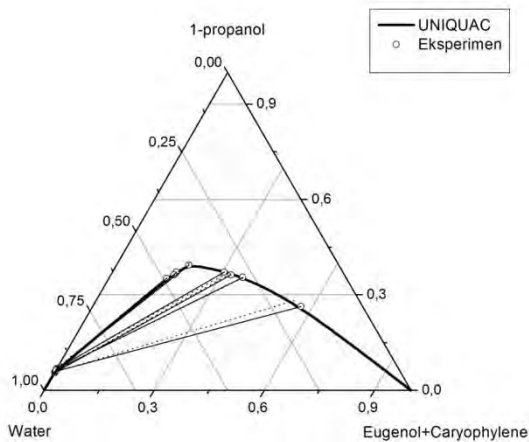
**Gambar 4.5** Diagram LLE Pseudoterner untuk Sistem Quaterner Eugenol(1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen dan Hasil Persamaan NRTL pada Temperatur 313.15 K



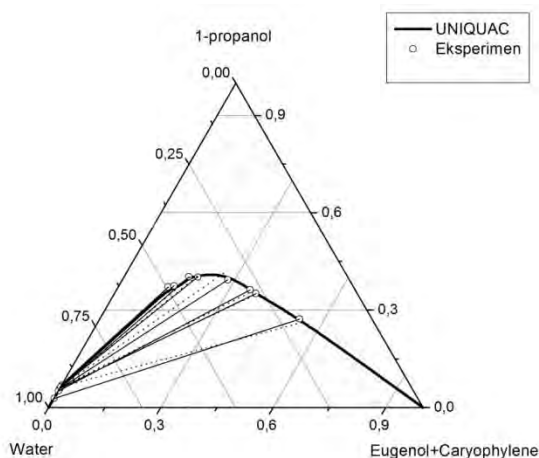
**Gambar 4.6** Diagram LLE Pseudoterner untuk Sistem Quater Eugenol(1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen dan Hasil Persamaan NRTL pada Temperatur 323.15 K



**Gambar 4.7** Diagram LLE Pseudoterner untuk Sistem Quaterner Eugenol(1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen dan Hasil Persamaan UNIQUAC pada Temperatur 303.15 K



**Gambar 4.8** Diagram LLE Pseudoterner untuk Sistem Quaterner Eugenol(1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen dan Hasil Persamaan UNIQUAC pada Temperatur 313.15 K



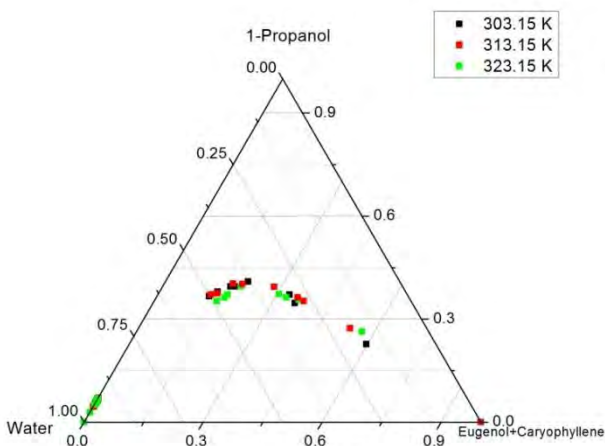
**Gambar 4.9** Diagram LLE Pseudoterner untuk Sistem Quaterner Eugenol(1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen dan Hasil Persamaan UNIQUAC pada Temperatur 323.15 K

Dari Tabel 4.7-4.12 dapat dilihat bahwa perbedaan antara nilai data kesetimbangan hasil eksperimen dengan data kesetimbangan hasil korelasi NRTL dan UNIQUAC tidaklah berbeda jauh. Bahkan ketika digambar pada Gambar 4.4-4.9, titik hasil korelasi dan titik hasil eksperimen hampir berhimpit. Ini menunjukkan bahwa NRTL dan UNIQUAC sangat cocok digunakan pada sistem eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + air (4).

Pada Tabel 4.7-4.12 terlihat bahwa data hasil korelasi UNIQUAC lebih mendekati data hasil eksperimen daripada data hasil korelasi yang didapatkan dari model NRTL. Namun apabila dilihat dari Gambar 4.4-4.9, perbedaan letak titik data hasil korelasi NRTL dan UNIQUAC hampir tidak terlihat. Hal ini menunjukkan bahwa korelasi NRTL dan UNIQUAC menghasilkan nilai yang relatif sama.

#### IV.4. Pengaruh Temperatur Pada Komposisi Keseimbangan

Pada sistem cair-cair, umumnya tekanan tidak banyak mempengaruhi komposisi keseimbangan sehingga diabaikan. Sedangkan temperatur umumnya tidak diabaikan karena dapat memberi perubahan pada komposisi keseimbangan, walaupun seringkali pengaruhnya sangat kecil. Untuk melihat pengaruh temperatur terhadap komposisi keseimbangan, maka dapat dilihat pada gambar 4.10.



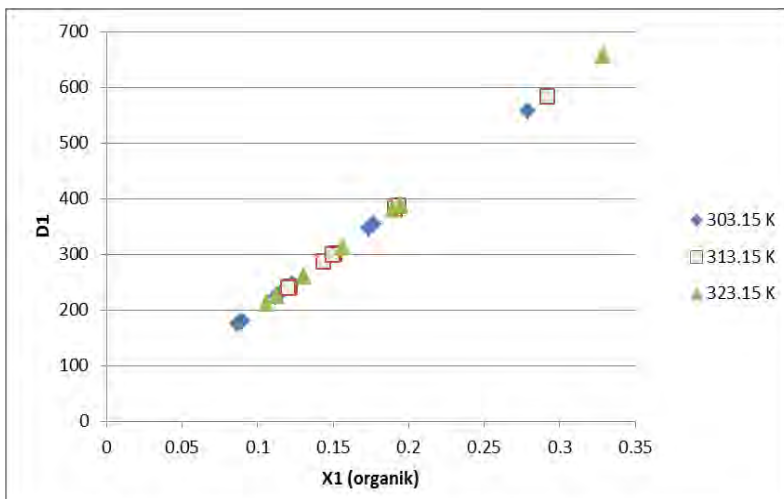
**Gambar 4.10** Diagram LLE Pseudoterner untuk Sistem Quaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + Air (4) Hasil Eksperimen Pada Temperatur 303.15, 313.15 , dan 323.15 K

Pada Gambar 4.10 dapat diamati bahwa temperatur tidak memberi pengaruh signifikan terhadap komposisi keseimbangan untuk sistem cair – cair eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + air (4). Persebaran data komposisi keseimbangan hampir sama antara temperatur satu dengan yang lain. Luas area di bawah kubah pun terlihat hampir sama untuk semua suhu.

Selain mengamati pengaruh temperatur terhadap data kesetimbangan, pengaruh temperatur terhadap distribusi eugenol,  $\beta$ -caryophyllene, dan 1-propanol dalam fase aqueous dan fase organik juga diamati seperti pada gambar 4.11, 4.12, dan 4.13. Pola distribusi diamati dengan menggunakan koefisien distribusi yang menggunakan persamaan di bawah ini:

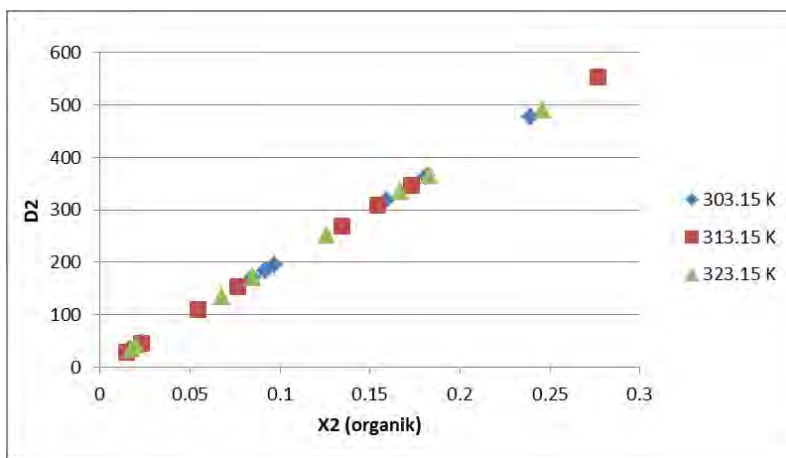
$$D_i = \frac{x_{i, \text{ Fase organik}}}{x_{i, \text{ Fase aqueous}}}$$

Di mana  $D_i$  merupakan koefisien distribusi sedangkan  $x_i$  merupakan fraksi mol. Dari persamaan di atas, koefisien distribusi dapat dianggap sebagai perbandingan antara fraksi mol pada fase organik dengan fase aqueous. Nilai koefisien distribusi yang lebih besar dari satu menunjukkan senyawa tersebut lebih larut ke fase organik. Bila nilai koefisien distribusi lebih kecil dari satu, senyawa tersebut lebih larut ke fase aqueous.



**Gambar 4.11** Kurva Distribusi Eugenol Hasil Eksperimen Pada Temperatur 303.15 , 313.15 , dan 323.15 K

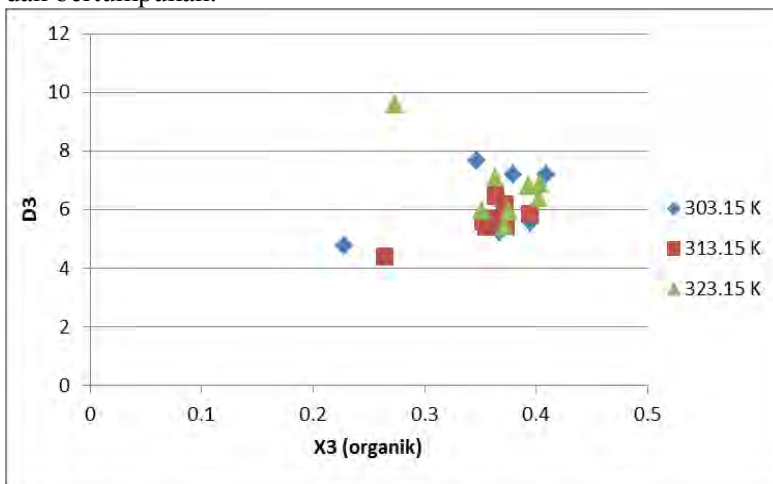
Pada Gambar 4.11, besarnya koefisien distribusi eugenol menunjukkan bahwa eugenol jauh lebih mudah untuk larut pada fase organik daripada fase aqueous. Selain itu, pada temperatur yang lebih tinggi, koefisien distribusi eugenol (D1) cenderung semakin meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa ada kecenderungan eugenol untuk lebih melarut pada fase organik daripada fase aqueous pada suhu tinggi. Namun, pengaruh suhu terhadap koefisien distribusi eugenol tidaklah besar karena pada Gambar 4.11 dapat dilihat bahwa banyak titik dari semua suhu yang letaknya berdekatan atau bertumpuk satu sama lain.



**Gambar 4.12** Kurva Distribusi  $\beta$ -caryophyllene Hasil Eksperimen Pada Temperatur 303.15 , 313.15 , dan 323.15 K

Untuk Gambar 4.12, dapat dilihat bahwa besaran nilai koefisien distribusi  $\beta$ -caryophyllene selalu lebih besar dari satu bahkan kebanyakan nilainya mencapai ratusan. Ini menunjukkan bahwa  $\beta$ -caryophyllene cenderung lebih terdistribusi ke fase organik daripada fase aqueous. Untuk pengaruh temperatur terhadap koefisien distribusi  $\beta$ -caryophyllene, pengaruhnya tidak signifikan. Karena pada Gambar 4.12 tidak teramati adanya pola pengaruh temperatur terhadap koefisien distribusi. Letak antara

titik satu dengan yang lain yang berbeda suhu saling berdekatan dan bertumpukan.



**Gambar 4.13** Kurva Distribusi 1-Propanol Hasil Eksperimen Pada Temperatur 303.15 , 313.15 , dan 323.15 K

Pada Gambar 4.13, nilai koefisien distribusi 1-propanol selalu lebih besar dari satu sehingga menunjukkan bahwa 1-propanol lebih terdistribusi ke fase organik daripada fase aqueous. Seperti halnya  $\beta$ -caryophyllene, persebaran koefisien distribusi 1-propanol pada Gambar 4.13 tidak menunjukkan adanya pola efek perbedaan temperatur. Sebagian besar persebaran nilai koefisien distribusi 1-propanol pada berbagai suhu, berkisaran antara 5 hingga 7. Hal ini menunjukkan bahwa temperatur tidak berpengaruh signifikan terhadap distribusi 1-propanol.



*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

Dari hasil penelitian dan perhitungan yang telah dilakukan dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Didapatkan data kesetimbangan cair-cair hasil eksperimen serta parameter biner untuk sistem eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + 1-propanol + air pada temperatur 303,15; 313,15; dan 323,15 K.
2. Temperatur memiliki pengaruh yang sangat kecil terhadap komposisi kesetimbangan dalam sistem eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + 1-propanol + air.
3. Model UNIQUAC memberikan nilai RMSD rata – rata yang lebih kecil daripada model NRTL untuk sistem quaterner eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + 1-propanol + air sebab model UNIQUAC turut memperhitungkan pengaruh ukuran serta bentuk molekul terhadap koefisien aktivitas dan UNIQUAC membutuhkan parameter yang lebih sedikit daripada model NRTL. RMSD rata – rata untuk UNIQUAC ialah 0.417 % sedangkan untuk NRTL sebesar 0.502 %.

*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

## DAFTAR PUSTAKA

- Abrams, D.S.; Prausnitz J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partially or Completely Miscible System. *AIChE J.* **1975**, 21, 116-128.
- Ardyani, Z.R.; Pramudita, N.A. Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner Eugenol + Isopropanol + Air pada rentang Temperatur 303-323 K. *Digilib ITS.* **2012**.
- Chafer, A.; Munoz, R.; Burguet, M.C.; Berna A. The Influence of the Temperature on the Liquid Liquid Equilibria of the Mixture Limonene + Ethanol + H<sub>2</sub>O. *Fluid Phase Equilibria.* **2004**, 224, 251-256.
- Chafer, A.; Torre, J.; Munoz, R.; Burguet, M.C. Liquid Liquid Equilibria of the Mixture Linalool + Ethanol + Water at Different Temperatures. *Fluid Phase Equilibria.* **2005**, 238, 72-76.
- Chen, J.T.; Lin, Y.M. Liquid-Liquid Equilibria of Water + 1-butanol + ethyl Methacrylate or Butyl Methacrylate or Isobutyl Methacrylate at 288,15 K and 318,15 K. *Fluid Phase Equilibrium.* **2007**, 259: 189-194.
- Fitriani, R. Kesetimbangan Cair-Cair untuk Eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + Etanol + Air pada Temperatur 303.15, 313.15 dan 323.15 K. *Digilib ITS.* **2013**.
- Ghanadazadeh, H., (Liquid + liquid) phase behavior for system containing (aromatic + TBA + methylcyclohexane), 326:161-165.

Gunther, E. *Minyak Atsiri*, Jilid I.; UI Press: Jakarta, **1987**.

Hwang, in-Chan., Liquid-liquid equilibria for binary system of di-isopropyl ether (DIPE) + water in between 288.15 dan 323.15 K and the ternary system of DIPE + water + C 1-C 4 alcohols at 28-98.15 K. **2008**.

Ketaren, S., Pengantar Teknologi Minyak Atsir. Balai Pustaka. Jakarta. **1985**.

Kim.; Young-Kyu.; Dong-Seok Ok.; Dong-Won Park. Liquid-liquid Equilibrium for the Quaternary System Water+Tetrahydrofuran+Toluene+1-Butanol Mixture at 25° C and Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data*. **2008**, 53, 36-40.

Kuswandi, K.; Kurnia, A.; Widiadhana, A. Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Eugenol  $\beta$ -caryophyllene + Ethanol + Air pada rentang Temperatur 303-323 K. *Digilib ITS*. **2010**

Kuswandi, K.; Naryono E., Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Eugenol + Ethanol + Water at Temperatures 303.15, 313.15, and 323.15 K. *International Review of Chemical Engineering*. **2011**. Vol. 3 No. 6.

Lutony, T.L: Rahmayati, Y., Produksi dan pengadaan minyak atsiri , Jakarta: Penerbit Pernebar Swadaya. **2000**.

Park, So-Jin. Liquid-liquid Equilibria for Binary Systems of Tert-amyl Ethyl Ether (TAEE), Isopropyl Tert-butyl Ether (IPTBE) and Di- sec-butyl Ether (DSBE) with Water and for Ternary Systems with Methanol or Ethanol. *Fluid Phase Equilibria*. **2007**, 260, 74 – 80

Mulyadi, A., Mengenal Pasar Minyak Atsiri Indonesia. Konfrensi Nasional Minyak Atsiri. **2008**

Nagar, K., Essential Oil Hand. National Institut of Industrial Research India. **2000**

Sholeh, M.; Veronika, S. Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner Eugenol + 1-Propanol + Air pada Temperatur 303.15, 313.15 dan 323.15 K. *Digilib ITS*, **2014**

Smith, J. M.; Van Ness, H. C; Abbott, M. M. *Introduction To Chemical Engineering Thermodynamics*, 6<sup>th</sup> ed; McGraw-Hill: New York, **2001**.

Stoicescu, C.; Iulian, O.; Isopescu, R. Liquid-liquid phase equilibria of (1-propanol + water + n-alcohol) ternery system at 2994.15 K 1. 1-propanol + water + 1-butanol or 1-pentanol or 1-hexanol. **2011**, 56(5), 535-560

[www.sciencelab.com](http://www.sciencelab.com), diakses pada jam 16:30 WIB tanggal 15 februari 2015.

*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

## APENDIKS

### 1. Perhitungan Mol Masing-masing Komponen Dalam Sampel

Diambil contoh perhitungan sampel eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + 1-propanol + air pada suhu 323.15 K.

Diketahui :

Densitas eugenol	: 1.06 g/ml
Densitas 1-propanol	: 0.803 g/ml
Densitas air	: 1 g/ml
Densitas Caryophyllene	: 0.905 g/ml
BM eugenol	: 164.02 g/mol
BM 1-propanol	: 60,1 g/mol
BM air	: 18 g/mol
BM Caryophyllene	: 204.36 g/mol
Volume eugenol	: 7 mL
Volume 1-propanol	: 14 mL
Volume air	: 7 mL
Volume Caryophyllene	: 7 mL

Perhitungan massa:

*Massa eugenol = densitas eugenol x volume eugenol*

$$Massa\ eugenol = 1.06 \frac{gram}{ml} \times 7\ ml = 7.42\ gram$$

Dengan cara yang sama didapatkan massa  $\beta$ -caryophyllene, 1-propanol dan air yaitu 18.10 gram, 3.945 gram dan 5 gram.

Perhitungan mol komponen:

$$Mol\ eugenol\ (n_1) = \frac{massa\ eugenol}{BM\ eugenol} = \frac{7.42}{164.2} = 0.045\ mol$$

Dengan cara yang sama didapatkan mol  $\beta$ -caryophyllene ( $n_2$ ), mol 1-propanol ( $n_3$ ) dan mol air ( $n_4$ ) yaitu 0.031 mol, 0.187 mol dan 0.389 mol



Menghitung fraksi mol overall ( $z_i$ ) untuk masing-masing komponen dalam sampel:

$$\text{Mol total} = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 0.652 \text{ mol}$$

$$z_{\text{eugenol}} = (z_1) = \frac{n_1}{n_{\text{total}}} = \frac{0.045}{0.652} = 0.069$$

Dengan cara yang sama diperoleh  $z$  untuk masing-masing komponen dalam setiap sampel yang kemudian akan digunakan untuk menghitung kesetimbangan dengan model NRTL dan model UNIQUAC

## 2. Hasil analisa eksperimen dengan menggunakan *Gas Chromatography*

Sampel-sampel dari percobaan yang telah dilakukan selanjutnya dianalisa dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC) agar komposisi tiap-tiap komponen dapat diketahui. Berikut ini merupakan beberapa prosedur yang digunakan untuk memperoleh komposisi tiap-tiap sampel menggunakan *Gas Chromatography* (GC):

### a. Perhitungan Kurva Kalibrasi Biner

Kurva kalibrasi yang digunakan merupakan kurva kalibrasi biner dalam bentuk fraksi mol antara 2 komponen. Sebagai contoh ialah perhitungan kurva kalibrasi antara eugenol dengan 1-propanol. Langkah – langkah yang dilakukan ialah:

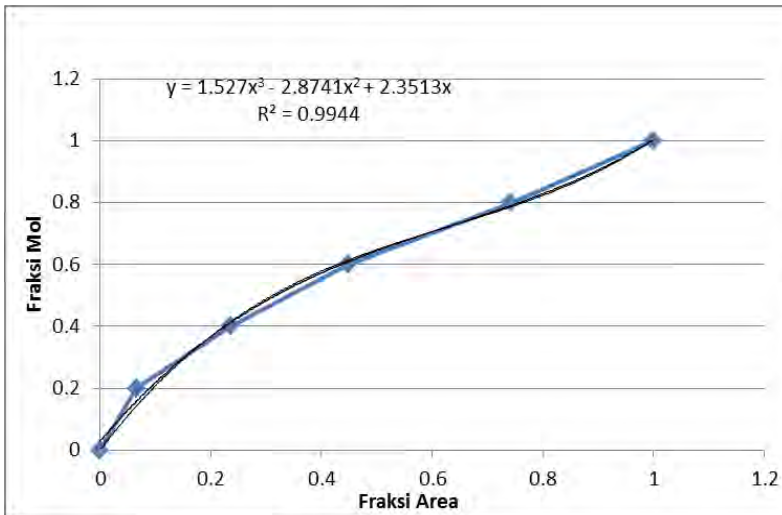
**Tabel A.1 Contoh Perhitungan Massa Untuk Kalibrasi Biner**

Fraksi Mol	Massa Eugenol (gram)	Massa 1-Propanol (gram)
0,8 : 0,2	13.136	1.202
0,6 : 0,4	9.852	2.404
0,4 : 0,6	6.568	3.606
0,2 : 0,8	3.284	4,808

- Membuat beberapa larutan yang berisi campuran antara eugenol dengan 1-propanol dengan komposisi fraksi mol yg berbeda - beda. Fraksi mol dihitung dari massa komponen murni yang dicampurkan seperti pada Table A.1.
- Menginjeksikan sampel dari larutan campuran tersebut ke GC untuk dianalisa
- Dari hasil analisa GC, akan didapatkan area untuk eugenol dan 1-propanol
- Membuat kurva kalibrasi biner dengan memplot fraksi area antara eugenol dan 1-propanol terhadap fraksi mol untuk mendapatkan persamaan regresi.

**Tabel A.2 Fraksi Area Hasil Analisa GC**

Fraksi Mol	Fraksi Area Eugenol	Fraksi Area 1-Propanol
0,8 : 0,2	0.7425	0.2575
0,6 : 0,4	0.4478	0.5522
0,4 : 0,6	0.2362	0.7638
0,2 : 0,8	0.0658	0.9342



**Gambar A.1 Kurva Kalibrasi Biner 1-Propanol Terhadap Eugenol**

**b. Perhitungan Komposisi Analisa Menggunakan Kurva Kalibrasi Biner**

- Menginjeksikan sampel dari fase organik atau fase aqueous sebanyak 1  $\mu\text{L}$  ke GC
- Dari hasil analisa GC akan didapatkan area untuk tiap komponen
- Menghitung fraksi area masing – masing komponen kemudian mensubstitusikannya ke persamaan regresi dari kurva kalibrasi biner untuk mendapatkan fraksi mol dari tiap komponen. Sebagai contoh, maka diambil data analisa dari sampel pada suhu 323.15 K

**Table A.3 Contoh Perhitungan Komposisi dari sample pada suhu 323.15 K**

Komponen	Area	Fraksi Mol
Eugenol	180294	0.1326
$\beta$ -Carryophyllene	133243	0.1247
1-Propanol	247606	0.2395
Air	119912	0.1839
<b>Total</b>		<b>1</b>

### 3. Menghitung Parameter NRTL

Untuk mencari parameter NRTL kita tentukan terlebih dahulu nilai  $\alpha = 0.2 - 0.47$ . Setelah itu diambil nilai awal harga parameter yang akan ditrial, antara lain  $a_{ij}$  dan  $a_{ji}$  yang akan digunakan menghitung  $\tau_{ij}$  dan  $\tau_{ji}$  dengan persamaan sebagai berikut:

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{RT}$$

$$\tau_{ji} = \frac{a_{ji}}{RT}$$

setelah didapatkan  $\tau_{ij}$  dan  $\tau_{ji}$ , maka langkah selanjutnya adalah menghitung  $G_{ij}$  dan  $G_{ji}$ :

$$G_{ij} = \exp(-\alpha\tau_{ij})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha\tau_{ji})$$

Dimana:

$$\tau_{ii} = 0$$

$$G_{ii} = 1$$

Kemudian parameter-parameter tersebut digunakan untuk menghitung  $\gamma_i$  :

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right)$$

setelah harga  $\gamma_i$  didapatkan, langkah berikutnya adalah

$$F(\gamma_i^a, \gamma_i^b, x_i^a, x_i^b) = \sum_i^n \left( (\ln\gamma_i^a - \ln\gamma_i^b) - \ln \frac{x_i^b}{x_i^a} \right)^2$$

Untuk meminimalkan nilai F pada persamaan (8) maka parameter yang digunakan harus sesuai.

#### 4. Menghitung Parameter UNIQUAC

Untuk menghitung parameter UNIQUAC, yang akan dicari adalah  $a_{ij}$  dan  $a_{ji}$ , dimana data ini kemudian digunakan untuk menghitung harga  $\tau_{ij}$  dan  $\tau_{ji}$  dengan persamaan sebagai berikut:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{RT}\right)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{a_{ji}}{RT}\right)$$

Dimana:  $\tau_{ii} = \tau_{jj}$

Kemudian dihitung nilai  $l_i$ ,  $r_i$ , dan  $q_i$  dimana  $r_i$  adalah parameter volume komponen i;  $q_i$  adalah parameter luasan komponen i.

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}$$

Setelah didapatkan harga-harga parameter di atas, langkah selanjutnya adalah menghitung nilai  $\gamma_i$  dengan persamaan:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^C$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right]$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

Dimana nilai  $z = 10$

setelah harga  $\gamma_i$  didapatkan, langkah berikutnya adalah

$$F(\gamma_i^a, \gamma_i^b, x_i^a, x_i^b) = \sum_i^n \left( (\ln \gamma_i^a - \ln \gamma_i^b) - \ln \frac{x_i^b}{x_i^a} \right)^2$$

Untuk meminimalkan nilai  $F$  pada persamaan (17) maka parameter yang digunakan harus sesuai.

## 5. Perhitungan Komposisi Kesetimbangan

Untuk menghitung komposisi kesetimbangan masing-masing komponen, yang dicari yaitu harga komposisi kesetimbangan  $x_i^a$  dan  $x_i^b$  dengan trial  $\gamma_i^a$ ,  $\gamma_i^b$ , dan  $\beta$  dimana dari trial  $\gamma_i^a$ ,  $\gamma_i^b$  dapat dihitung  $K_i$

$$K_i = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a}$$

Dari harga  $K_i$ , dapat dihitung komposisi komponen awal dengan trial  $\beta$ ,

$$x_i^a = \frac{K_i z_i}{1 + \beta(K_i - 1)}$$

$$x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i}$$

Kemudian dengan menggunakan solver, mencari nilai  $\beta$  yang memberikan nilai OF yang minimal

### 6. Perhitungan Deviasi Hasil Percobaan dengan Hasil Perhitungan

Setelah mendapatkan komposisi kesetimbangan masing-masing komponen, langkah selanjutnya yaitu mengevaluasi hasil fitting parameter dengan menggunakan perhitungan deviasi, dalam hal ini adalah *root mean square deviations* (RMSD). Persamaannya sebagai berikut:

$$\%RMSD_{komponen} = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_j \sum_i (x_{ijk}^{eksperimen} - x_{ijk}^{prediksi})^2}{8n}}$$

Dimana n adalah jumlah tie line; i, j, dan k adalah komponen, fase, dan tie line.

### 7. Contoh Perhitungan

#### 7.1. Perhitungan Parameter Interaksi Dengan Persamaan NRTL

Berikut adalah contoh perhitungan prediksi kesetimbangan dengan model NRTL untuk sampel eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + air (4) pada suhu 323.15 K. Diketahui dari eksperimen:

$$\begin{aligned} x_1^a &= 0.10602 & x_1^b &= 0.0005 \\ x_2^a &= 0.06744 & x_2^b &= 0.0005 \\ x_3^a &= 0.40312 & x_3^b &= 0.05869 \\ x_4^a &= 0.42340 & x_4^b &= 0.94031 \end{aligned}$$

ditetapkan harga  $\alpha = 0.2$ ; T = 323.15 K

langkah pertama adalah trial harga  $a_{ij}$  dan  $a_{ji}$

Komponen	$a_{ij}$	$a_{ji}$
1 – 2	1000	1000
1 – 3	1000	1000
1 – 4	1000	1000
2 – 3	1000	1000
2 – 4	1000	1000
3 – 4	1000	1000

kemudian dihitung  $\tau_{ij}$  dan  $\tau_{ji}$ , misal untuk perhitungan  $\tau_{12}$ :

$$\tau_{12} = \frac{1000}{323.15} = 1.60713$$

Setelah mendapatkan nilai  $\tau_{ij}$  dan  $\tau_{ji}$ , langkah selanjutnya adalah menghitung  $G_{ij}$  dan  $G_{ji}$ :

$$G_{12} = \exp(-0.2 \times 1.60713) = 0.72511$$

Kemudian menghitung koefisien aktivitas  $\gamma_i$ :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right)$$

Dimasukkan harga-harga yang diketahui sehingga mendapatkan hasil:

$$\gamma_1^a = 2.13787$$

$$\gamma_1^b = 11.70448$$

$$\gamma_2^a = 2.24969$$

$$\gamma_2^b = 1.01047$$

$$\gamma_3^a = 5.82797$$

$$\gamma_3^b = 14.54527$$

$$\gamma_4^a = 6.80678$$

$$\gamma_4^b = 14.54970$$

Langkah berikutnya sesuai dengan persamaan (17)

$$F = \ln(2.13787) - \ln(11.70448) - \ln\left(\frac{0.0005}{0.1061}\right)$$

Nilai F diatas belum minimal sehingga diminimalkan dengan menggunakan solver. Pada solver, nilai F dibuat minimal dengan mengubah parameter biner  $a_{ij}$  dan  $a_{ji}$ . Harga parameter yang didapat akan sesuai dengan Tabel 4.6. Dengan didapatkannya parameter biner yang baru, maka juga akan didapatkan nilai koefisien aktivitas  $\gamma$  yang baru untuk suhu 323.15 K yaitu :

$$\gamma_1^a = 454.238$$

$$\gamma_1^b = 107176.445$$

$$\gamma_2^a = 12.335$$

$$\gamma_2^b = 1346.176$$

$$\gamma_3^a = 2.800$$

$$\gamma_3^b = 17.018$$

$$\gamma_4^a = 2.026$$

$$\gamma_4^b = 1.002$$

kemudian menghitung  $K_1$

$$K_1 = \frac{107176.445}{454.238} = 235.948$$

Dengan cara yang sama didapatkan:

$$K_2 = 109.137$$

$$K_3 = 6.078$$



$$K_4 = 0.494$$

Dari data awal diketahui :

$$z_1 = 0.0693$$

$$z_2 = 0.0475$$

$$z_3 = 0.2868$$

$$z_4 = 0.5963$$

kemudian trial nilai  $\beta$  yaitu 0.5 dan masukkan ke persamaan (19) dan (20)

$$x_1^a = \frac{235.948 \times 0.0694}{1 + 0.5(235.948 - 1)} = 0.138$$

$$x_1^b = \frac{0.138}{235.948} = 0.001$$

Dengan cara yang sama didapatkan

$$x_2^a = 0.094$$

$$x_2^b = 0.001$$

$$x_3^a = 0.493$$

$$x_3^b = 0.081$$

$$x_4^a = 0.395$$

$$x_4^b = 0.798$$

Setelah itu, mencari harga  $\beta$  yang memberikan nilai OF minimal menggunakan solver. Dengan  $\beta$  baru tersebut maka akan didapat nilai X yang baru seperti pada Tabel 4.9. Kemudian menghitung RMSD dengan menggunakan persamaan (29) sehingga didapat 0.553%

## 7.2. Perhitungan Parameter Interaksi Dengan Persamaan UNIQUAC

Berikut adalah contoh perhitungan prediksi kesetimbangan dengan model UNIQUAC untuk sampel eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-propanol (3) + air (4) pada suhu 323.15 K. Diketahui dari eksperimen:

$$x_1^a = 0.10602$$

$$x_2^a = 0.06744$$

$$x_3^a = 0.40312$$

$$x_4^a = 0.42340$$

$$x_1^b = 0.0005$$

$$x_2^b = 0.0005$$

$$x_3^b = 0.05869$$

$$x_4^b = 0.94031$$

Ditetapkan harga  $R = 1.987 \text{ J/mol.K}$

$$l_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (q_1 - 1)$$

$$l_1 = \frac{10}{2}(6.3843 - 4.924) - (4.924 - 1) = 1.9172$$

Dengan cara yang sama didapatkan:

$$l_2 = -0.958$$

$$l_3 = -1.6404$$

$$l_4 = -2.32$$

kemudian trial harga  $a_{ij}$  dan  $a_{ji}$

Komponen	$a_{ij}$	$a_{ji}$
1 – 2	1000	1000
1 – 3	1000	1000
1 – 4	1000	1000
2 – 3	1000	1000
2 – 4	1000	1000
3 – 4	1000	1000

kemudian dihitung  $\tau_{ij}$  dan  $\tau_{ji}$ , missal untuk perhitungan  $\tau_{12}$

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{1000}{1.987 \times 323.15}\right) = 0.2107$$

Setelah mendapatkan nilai  $\tau_{ij}$  dan  $\tau_{ji}$ , langkah selanjutnya adalah menghitung  $\gamma_i$  untuk fase atas dan bawah dengan menggunakan persamaan (14), (15) dan (16)

Didapatkan :

$$\gamma_1^a = 348.383$$

$$\gamma_1^b = 734895.646$$

$$\gamma_2^a = 4008.931$$

$$\gamma_2^b = 9.4 \times 10^7$$

$$\gamma_3^a = 4.303$$

$$\gamma_3^b = 204.691$$

$$\gamma_4^a = 5.110$$

$$\gamma_4^b = 1.075$$

Langkah berikutnya sesuai dengan persamaan (17)

$$F = \ln(348.383) - \ln(734895.646) - \ln\left(\frac{0.0005}{0.1060}\right)$$

Nilai F diatas belum minimal sehingga diminimalkan dengan menggunakan solver. Pada solver, nilai F dibuat minimal dengan mengubah parameter biner  $a_{ij}$  dan  $a_{ji}$ . Harga parameter yang didapat akan sesuai dengan Tabel 4.6. Dengan didapatkannya

parameter biner yang baru, maka juga akan didapatkan nilai koefisien aktivitas  $\gamma$  yang baru untuk suhu 323.15 K yaitu :

$$\gamma_1^a = 1.980$$

$$\gamma_1^b = 516.494$$

$$\gamma_2^a = 19.343$$

$$\gamma_2^b = 2748.189$$

$$\gamma_3^a = 1.197$$

$$\gamma_3^b = 7.833$$

$$\gamma_4^a = 2.047$$

$$\gamma_4^b = 0.961$$

kemudian menghitung  $K_1$

$$K_1 = \frac{516.494}{1.980} = 260.847$$

Dengan cara yang sama didapatkan:

$$K_2 = 142.075$$

$$K_3 = 6.542$$

$$K_4 = 0.470$$

Dari data awal diketahui :

$$z_1 = 0.0694$$

$$z_2 = 0.0475$$

$$z_3 = 0.2868$$

$$z_4 = 0.5963$$

kemudian trial nilai  $\beta$  yaitu 0.5 dan masukkan ke persamaan (19) dan (20)

$$x_1^a = \frac{260.847 \times 0.0694}{1 + 0.5(260.847 - 1)} = 0.107$$

$$x_1^b = \frac{0.107}{260.847} = 0.0004$$

Dengan cara yang sama didapatkan

$$x_2^a = 0.0730$$

$$x_2^b = 0.0005$$

$$x_3^a = 0.4084$$

$$x_3^b = 0.0624$$

$$x_4^a = 0.4268$$

$$x_4^b = 0.9090$$

Setelah itu, mencari harga  $\beta$  yang memberikan nilai OF minimal menggunakan solver. Dengan  $\beta$  baru tersebut maka akan didapat nilai  $X$  yang baru seperti pada Tabel 4.12. Kemudian menghitung RMSD dengan menggunakan persamaan (29) sehingga didapat 0.48 %

## BIODATA PENULIS



Irwan Hidayatulloh. Dilahirkan di Gresik , 09 Mei 1993 memulai pendidikan formal di TK Muslimat NU Ihyaul Islam Gresik (1997-1999), pendidikan dasar di MI Ihyaul Islam Gresik (1999 – 2005), pendidikan tingkan menengah di MTs Ihyaul Islam Gresik (2005 – 2008) dan melanjutkan pendidikan tingkat menengah atas di SMAN 1 Sidayu Gresik (2008-2011). Selanjutnya penulis menempuh jenjang sarjana di Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penulis fokus dalam bidang Termodinamika, selama kuliah penulis aktif dalam berbagai kegiatan organisasi dan kegiatan social. Selain itu juga aktif menjadi asisten praktikum di Laboratorium. Penulis juga pernah melakukan kerja praktik di PT Badak Natural Gas Liquefaction, Bontang. Selain itu, penulis memilih “Dimetil eter (DME) dari Gas Alam” sebagai tugas akhir Pra Desain Pabrik. Tugas akhir skripsi penulis yaitu “Keseimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) pada Temperatur 303.15, 313.15, dan 323.15K”. Penulis menerima saran dan masukan untuk berdiskusi : [irhidayatulloh@gmail.com](mailto:irhidayatulloh@gmail.com)

*“Belajar dari hari kemaren, hidup untuk hari ini, berusaha untuk hari esok”*

“감사합니다”

## BIODATA PENULIS



Nurcahyo Nugroho. Lahir di Jember, 03 Agustus 1992. Memulai pendidikan formal di TK Al-Furqon Jember tahun 1996-1998, kemudian melanjutkan ke SD Negeri Cikini Kiani Mangkajang tahun 1998-2004, pendidikan tingkat menengah di SMPN 01 Jember tahun 2004-2007 dan melanjutkan pendidikan di SMAN 01 Jember tahun 2007-2010. Penulis melanjutkan pendidikan ke tingkat sarjana di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya Fakultas Teknologi Industri jurusan Teknik Kimia. Di jurusan teknik kimia penulis mengambil bidang Termodinamika. Selama menempuh pendidikan di Teknik Kimia ITS, penulis juga pernah mengikuti kerja praktek di PT Badak Natural Gas Liquefaction, Bontang tahun 2014. Selain itu, penulis memilih “Pabrik DME dari Gas Alam” sebagai tugas akhir Pra Desain Pabrik. Tugas akhir skripsi penulis yaitu “Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) pada Temperatur 303.15, 313.15, dan 323.15K”. Penulis menerima saran dan masukan untuk berdiskusi : [nurcahyo3892@gmail.com](mailto:nurcahyo3892@gmail.com)

*“When life gives you lemons, make lemonades”*

*“また会いましょう”*